

Ein Beitrag zur Chemie der Graphitverbindungen

Hermann Suchenwirth

1961

EIN BEITRAG ZUR CHEMIE DER GRAPHITVERBINDUNGEN

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München



vorgelegt

von

Hermann Suchenwirth

aus

Breitbrunn

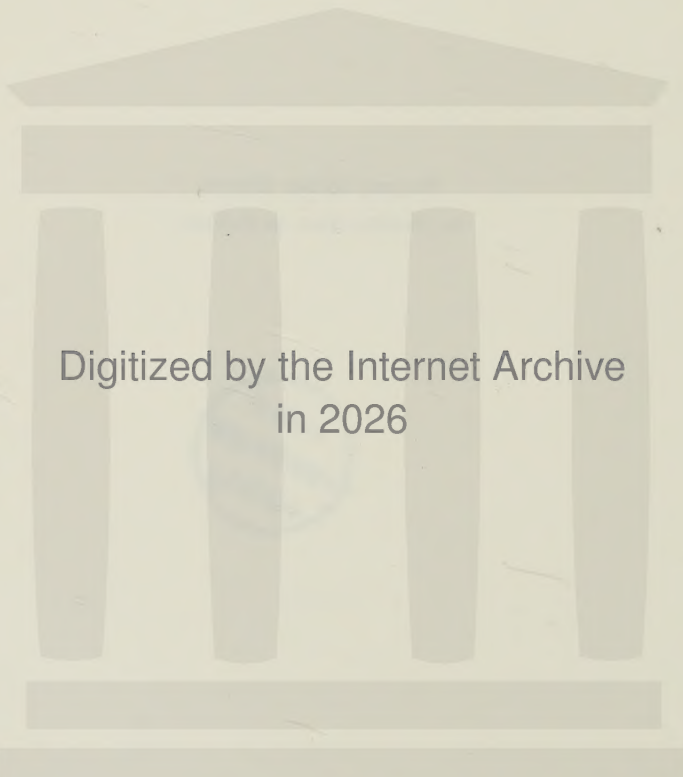
1961



Berichterstatter: 1. Priv. Doz. Dr. Max Schmidt
2. Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c. Egon Wiberg

Tag der mündlichen Prüfung: 22. NOV. 1961

Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit gewidmet



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Die vorliegende Arbeit wurde in den Jahren 1959 bis 1961 im Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter Leitung von Herrn Priv. Doz. Dr. Max Schmidt durchgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Priv. Doz. Dr. Max Schmidt

möchte ich an dieser Stelle für zahlreiche Anregungen und Ratschläge sowie für die in jeder Weise grosszügige Unterstützung der Arbeit herzlich danken.

Dem Institutsvorstand

Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c. Egon Wiberg

bin ich für die Überlassung wertvoller Institutsmittel zu tiefem Dank verbunden.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
A. Aufgabenstellung	1
B. Beschreibung der Versuche	2
I. Historisches und Allgemeines	2
II. Die bekannten chemischen Eigenschaften des Kaliumgraphits . . .	6
III. Die Umsetzung des Kaliumgraphits mit gasförmigen Elementen .	7
IV. Die Reaktion organischer Verbindungen mit Kaliumgraphit	9
V. Anorganische Wurtz'sche Synthesen mit Kaliumgraphit	12
a) Die Reaktion mit Dischwefeldichlorid	12
b) Die Reaktion mit Thionylchlorid	16
c) Die Reaktion mit Chlorsulfonsäuremethylester	20
VI. Die Umsetzung von Eisen(III)chlorid mit Natrium	23
C. Beschreibung der Versuche	27
a) Umsetzung des Kaliumgraphits mit organischen Reagenzien . .	29
b) Umsetzung des Kaliumgraphits mit Chlor, Brom und mit Wasserstoff	34
c) Umsetzung von Kaliumgraphit mit Dischwefeldichlorid	39
d) Umsetzung der Graphitverbindung mit Thionylchlorid	46
e) Umsetzung des Kaliumgraphits mit Chlorsulfonsäuremethylester	54
f) die Reaktion der Eisen(III)chlorid-Graphitverbindung mit Natrium	60
D. Zusammenfassung	65
E. Literaturverzeichnis	67

A. AUFGABENSTELLUNG

Die chemischen Eigenschaften von Kaliumgraphit sind bisher noch wenig bekannt. Der Zweck vorliegender Arbeit war, unsere Kenntnisse über diese eigenartige Verbindung zu erweitern und sie, wenn möglich, für präparative Zwecke einzusetzen. Da sich im Verlaufe der Untersuchungen eine grosse Reaktionsfreudigkeit dieser Verbindung im Vergleich zum metallischen Kalium herausstellte, die Umsetzungen im Prinzip aber immer so verliefen, wie sie bereits vom elementaren Kalium her bekannt waren, sollten insbesondere anorganische Wurtz'sche Synthesen durchgeführt werden, die mit Kalium selbst nicht oder nur schlecht ablaufen. Besonderes Interesse sollte dabei solchen Reaktionen gelten, bei denen sich Schwefelketten bilden, in denen der Schwefel noch ein oder zwei Sauerstoffatome trägt.

Der letzte Teil der Arbeit sollte der Umsetzung der Einlagerungsverbindung von Eisen(III)chlorid in Graphit mit Alkalimetall gelten.

B. BESCHREIBUNG DER ERGEBNISSE

I. HISTORISCHES UND ALLGEMEINES

Kohlenstoff kommt in zwei Modifikationen vor, wobei Diamant, die eine Modifikation, eine Verbindung aliphatischer Art darstellt. Alle 4 Aussen-elektronen der einzelnen Kohlenstoffatome binden durch eine σ -Bindung andere Kohlenstoffatome, so dass ein riesiges Molekül entsteht.

Die andere Modifikation des Kohlenstoffs, der Graphit, weist eine völlig andere Bindungsweise der Kohlenstoffatome untereinander auf. Die C-C-Bindungsabstände im Gitter des Graphits sind kürzer als dies bei einfachen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen der Fall ist. ^{1,7,26)} Jedes Kohlenstoffatom bindet drei andere mit Hilfe von drei σ -Bindungen und einer π -Bindung. In dieser Weise entsteht ein Schichtengitter, wobei jede Schicht ein riesiges aromatisches Molekül darstellt. So findet die elektrische Leitfähigkeit des Graphits ihre Erklärung in der Beweglichkeit der Elektronen der π -Bindung in einem aromatischen Molekül. Die Leitfähigkeit im Graphitkristall ist ganz verschieden, je nachdem, ob der Strom in den Schichten wandert, oder ob die Elektronen senkrecht zu ihnen wandern müssen. Ebenso ist der Graphitkristall anisotrop in seiner Wärmeleitfähigkeit, die ja wieder von den Elektronen abhängt. Die Ursache hierfür ist das Schichtengitter, dessen einzelne Schichten nur durch van der Waal'sche Kräfte zusammengehalten werden, nicht aber durch eine Bindung mittels Elektronen.

Es sei erwähnt, dass es zwei Modifikationen des Graphits gibt. Da die aufeinanderfolgenden Schichten nicht aufeinander produzierbar, sondern gegeneinander verschoben sind, unterscheiden sich die beiden Modifikationen nur dadurch, wann die nächste deckungsgleiche Schicht folgt. Sie sind ineinander überführbar durch mechanische Behandlung beziehungsweise durch Erhitzen.

In die Schichten des Graphits können Reagenzien eindringen und mit den Schichten Verbindungen bilden. Die älteste bekannte Verbindung des Graphits ist das Graphitoxid ⁴⁾, auch als Graphitsäure bekannt.

Im gewissen Sinne ähnlich ist das erst in neuerer Zeit dargestellte Graphitfluorid ⁴⁴⁾. Beide Verbindungen zeigen nicht mehr die metallischen Eigenschaften des Graphits, wie die Leitfähigkeit oder die tiefschwarze Farbe.

Es wird auch angenommen, dass die Graphitschichten nicht mehr eben sind, sondern gewellt ^{25, 43, 17, 18, 36, 38}), und dass hier eine aliphatische Verbindung vorliegt ⁵).

Eine ganz andere Verbindungsklasse stellen die Einlagerungsverbindungen dar. So bildet eine grosse Zahl von Metallchloriden mit Graphit spontan Verbindungen ⁶).

In diese Verbindungsklasse gehört in gewisser Beziehung auch der blaue Graphit, wobei es sich um die Graphitsalze der Schwefelsäure handelt ¹³).

In diesen Verbindungen sind die Graphitschichten noch vollkommen erhalten, daher finden sich noch die Eigenschaften des Graphits, wie die tiefdunkle Farbe und die elektrische Leitfähigkeit; letztere ist gewöhnlich noch beträchtlich höher als beim unumgesetzten Kohlenstoff. Der Zwischenraum zwischen den Schichten aber hat sich durch die Einlagerung vergrössert.

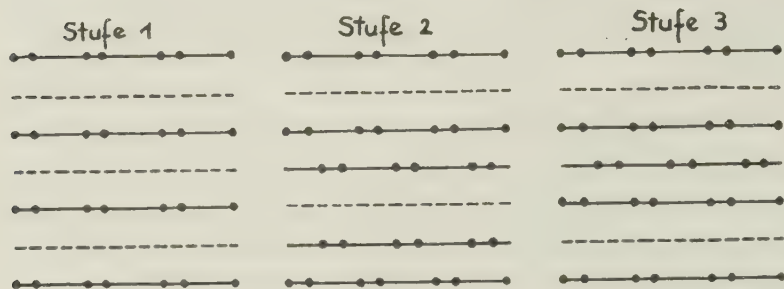
Zu dem letztgenannten Verbindungstyp gehören auch die Alkaligraphitverbindungen. Zum ersten Mal wurden diese Verbindungen von K. FREDENHAGEN und G. CADENBACH 1926 ¹⁰) aus den Metallen Cs, Rb, K und Graphit dargestellt.

Sie erhielten durch Zusammenschmelzen und Erhitzen der genannten Alkalimetalle mit Graphit auf 250-300°C ein bronzefarbenes Produkt, das bei höheren Temperaturen von ca. 400°C in eine alkaliärmere tiefblaue Verbindung überging.

Dampfdruckmessungen ergaben eine ungefähre Zusammensetzung von C_8K bzw. $C_{16}K$ ¹¹). Zum ersten Mal wurde 1932 von A. SCHLEEDE und M. WELLMANN ⁴⁶) auf Grund röntgenologischer Strukturanalysen erkannt, dass hier Alkalischichten zwischen unveränderten Graphitschichten gelagert sind.

Die genaue Lage der einzelnen Alkaliatome zwischen den Graphitschichten und die Aufeinanderfolge von Graphit- und Metallschicht fanden erst W. RÜDORFF und E. SCHULZE ⁴⁰) 1954. Sie fanden, dass genau definierte Stufen mit verschiedenem Alkaligehalt existieren, deren wesentlicher Unterschied nur darin liegt, ob jede zweite, dritte, oder erst jede vierte Schicht von Metallen eingenommen wird. Nur die alkalireichste Stufe ist dichter besetzt und so ist das Molverhältnis von Kohlenstoff/Metall hier C_8Me , während es bei der nächsten Stufe $C_{24}K$ und weiter fortlaufend $C_{36}K$, $C_{48}K$ und so fort beträgt. Die Kohlenstoffschichten sind dabei, anders als beim normalen Gra-

phit, deckungsgleich angeordnet, wenn eine Kaliumschicht dazwischen liegt. Deutlich ist dies in den Skizzen zu erkennen:

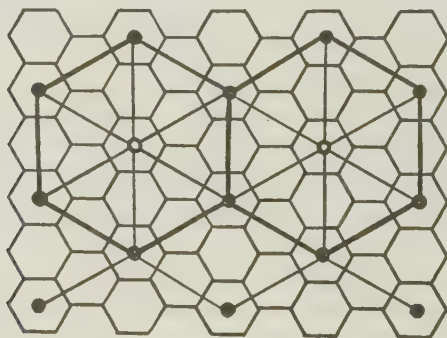


Skizze 1

— C-Schicht

--- Alkali-Schicht

Das Metall ist dabei entsprechend folgender Skizze in das Graphitgitter eingelagert.



—●— Kaliumgitter der Verbindung C_8K

— Graphitgitter

Skizze 2

Zahlreiche Untersuchungen befassten sich mit der Frage, ob es sich bei diesen Verbindungen um Legierungen, Einlagerungsverbindungen oder echte Bindungen handelt.

Aus der Grösse der Rauminkremente der Metalle in den Einlagerungsverbindungen schloss E. ZINTL ⁵⁴⁾, dass es sich hier um intermetallische Verbindungen handelt, mit einem polaren Charakter, wie es bei Verbindungen von einem edlen und einem unedlen Metall der Fall ist. Die aus den Molvolumina nach Abzug des Atomvolumens des Graphits sich ergebenden Werte liegen nämlich schon recht nahe bei den Ionenvolumina:

	Me-Inkrement in C_8K in cm^3	Atom-Volumen Me in cm^3	Ionen-Volumen Me^+ in cm^3
C_8K	25.7	43.4	16
C_8Rb	30.3	53.1	20
C_8Cs	33.6	65.9	26

Neben der Farbänderung des Graphits von schwarz nach kupferrot in der Alkaliverbindung der höchsten Stufe - auch sie sagt etwas aus über eine Änderung des Elektronenzustands in der Graphitschicht -, ist bemerkenswert die von R. UBBELOHDE ⁵³⁾ gefundene enorme Leitfähigkeitssteigerung durch die Einlagerung des Metalls. Sie steigert sich parallel den Schichten um das 10fache, senkrecht dazu sogar um das 100-200fache. Jede Unreinheit aber, die entweder Elektronen zu den Leitfähigkeitsbändern hinzufügt (Donoren), oder aber Elektronen aus den Leitfähigkeitsbändern des Graphits nimmt, vergrössert die Leitfähigkeit beträchtlich ¹⁹⁾.

Die genannten Eigenschaften sprechen für eine polare Bindung, nicht aber für eine blosse Einschlussverbindung der Alkalimetalle Rb, Cs und K im Graphit.

II. DIE BEREITS BEKANNTEN CHEMISCHEN EIGENSCHAFTEN DES KALIUMGRAPHITS

Die Alkaligraphite sind äusserst empfindliche Verbindungen. Die Bindung der Alkaliatome an den Kohlenstoff ist so schwach, dass das Metall durch Quecksilber als Amalgam aus der Verbindung geholt werden kann ¹⁰⁾. Es muss aber gesagt werden, dass dies auch bei einer metallorganischen Verbindung, nämlich beim 9,10-Dinatrium-9,10-Dihydroanthracen möglich ist ⁴⁷⁾, also dies nicht als Beweis angesehen werden kann, dass das Metall mit dem Kohlenstoff keine Verbindung eingegangen ist.

Da bereits das Kalium-, bzw. Rubidium- und Cäsiummetall leicht an der Luft entzündet, so ist die ausserordentliche Luftempfindlichkeit des Alkaligraphits bei der feinen Verteilung verständlich. Der Sauerstoff dringt wohl zwischen die Graphitschichten, die dann durch die Bildung von Kaliumoxid soweit gewei-
tet werden, dass alles Kalium für den Sauerstoff zugänglich wird.

Ähnlich stürmisch werden diese Verbindungen durch Wasser zersetzt.

Durch Zufall fanden W. RÜDORFF und seine Mitarbeiter, dass blaue Lösungen von Alkalimetallen in Ammoniak und verschiedenen Aminen zu neuen Graphitverbindungen, den Alkali-amin-graphitverbindungen führten, wenn man sie mit Graphit zusammenbrachte ^{37, 41)}. Auf diese Weise lassen sich sogar Natrium, Lithium und die Erdalkalimetalle in das Graphitgitter einbauen. Allerdings lassen sich die aminfreien Verbindungen dieser Metalle nicht durch Abdampfen des Amins erhalten. Lediglich vom Natrium ist noch eine Metallgraphitverbindung bekannt, die allerdings auf einem ganz anderen Weg dargestellt wird. Beim Erhitzen bilden die Amin-graphitverbindungen die Amide der entsprechenden Metalle, die dann im Gitter eingelagert bleiben. Diese Alkali-amin-graphitverbindungen lassen sich auch darstellen, indem man die entsprechenden Alkaligraphitverbindungen mit Ammoniak oder Aminen behandelt ³⁵⁾.

Weiterhin ist eine organische Synthese bekannt, bei der der Kaligraphit dank seines polaren Charakters die Rolle eines Katalysators spielt: Aromatische Kohlenwasserstoffe können in seiner Gegenwart mit Äthylen alkyliert werden ³³⁾.

III. DIE UMSETZUNG DES ALKALIGRAPHITS MIT GASFÖRMIGEN ELEMENTEN

Die Reaktion des Kaligraphits mit Sauerstoff verläuft - wie schon vorher ausführlicher berichtet - sehr schnell und bei höherem Kaliumgehalt stets unter sofortigem Aufglühen. Andererseits brennt feinverteiltes Kalium selbst ebenfalls leicht.

Mit trockenem Chlor hingegen reagiert metallisches Kalium nicht. Die theoretische Entzündungstemperatur für Kalium im Chlorstrom liegt weit über dem Schmelzpunkt des Metalls, bei 195°C ²⁸⁾. Leitet man aber einen Chlorstrom, selbst einen durch Stickstoff stark verdünnten Chlorstrom, durch Kaliumgraphit C_8K , so tritt sofort Erwärmung, bei höheren Chlorkonzentrationen auch Aufglühen ein (Versuch 9). Behandelt man nun die nicht mehr luftempfindliche Substanz mit Wasser, so tritt keine Wasserstoffentwicklung mehr ein, und eine Analyse des Wassers zeigt, dass das Kalium quantitativ in Kaliumchlorid überführt worden ist. Behandelt man dann den Graphit nach dem Auswaschen im Hochvakuum mehrere Stunden mit dem Fön, so erhält man stets nach einem Aufschluss des Graphits nach Wurzschmitt schwankende Mengen von Chlorid. Ob lediglich eine absorbtive Bindung am Graphit vorgelegen hat, oder ob es sich um eine Graphitverbindung handelte, wie sie G. R. HENNIG ²⁰⁾ beschrieben hat, kann nicht entschieden werden, insbesondere, weil die Existenz dieser Verbindung angezweifelt wird und vermutet wird, dass es sich bei dem von G. R. HENNIG gefundenen Produkt nur um Graphit mit absorbiertem Chlor handelt.

Die spontane Reaktion des Chlors mit dem Kalium des Kaliumgraphits noch unterhalb der theoretischen Entzündungstemperatur zeigt eindeutig, dass sich das Kalium in diesem Zustand angeregt befindet.

Trockener Bromdampf reagiert genauso wie Chlor mit Kaliumgraphit (Versuch 10). Auch hier tritt, wenn die Bromdämpfe an die Verbindung kommen, sofort Erwärmung bzw. bei höheren Konzentrationen Aufglühen ein. Wie beim Chlor wurde hier der kaliumreichste Graphit C_8K verwandt. Kochte man das erhaltene Produkt mit Wasser und bestimmte man dann den Bromidgehalt, so fand man wieder, dass sich das gesamte in der Verbindung enthaltene Kalium umgesetzt hat. Der Graphit wurde dann, wie bei der Umsetzung mit Chlor beschrieben, behandelt und anschliessend aufgeschossen. Auch hier fand sich stets in der wässrigen Lösung des Wurzschmitt-Aufschlusses Bromidionen in wechselnden Konzentrationen, ein Zeichen dafür, dass der Graphit noch Brom

enthalten hatte. Vom Brom ist allerdings eine Graphitverbindung bekannt ¹²⁾ und von A. HEROLD ^{21, 22, 23)} durch Dampfdruckmessungen bestätigt worden. Sie ist analog den Alkaliverbindungen. Es soll aber noch einmal darauf hingewiesen werden, dass diese Verbindungen sehr labil sind und definierte Zusammensetzungen nur haben, wenn sie unter dem entsprechenden Dampfdruck des Halogens aufbewahrt werden. Die Dampfdruckkurven und die Kurve der freien Energie zeigen ausserdem nur einen schwach ausgeprägten Knick bei einer Zusammensetzung $C_{16}Br$ ^{19, 21, 22, 23)} bzw. C_8Br . Ob aber in diesem Fall eine solche Verbindung vorliegt, wurde nicht untersucht.

Besonders interessiert die Frage, ob Kaliumgraphit mit Wasserstoff reagiert. Kaliummetall beginnt bei 260–280°C mit Wasserstoff zu reagieren, besser jedoch ist eine Temperatur von 360°C ⁵²⁾. Es war zu erwarten, dass Kaliumgraphit C_8K leichter und bei niedrigeren Temperaturen reagiert, weil das Kalium sich hierbei in einem angeregten Zustand befindet. Es wurde gefunden, dass bei Temperaturen von 100°C bereits nach kurzer Zeit ein Abfall des Wasserstoffdrucks im Reaktionsgefäss eintritt und sich der vorher kupferfarbene Kaliumgraphit stahlblau färbt (Versuch 11). Gerade, als diese Untersuchungen aufgenommen wurden, erschien eine umfassende Arbeit von A. HEROLD u. D. SAEHR ²⁴⁾ über diese Umsetzung. Schon bei normalen Temperaturen reagiert, so fanden sie, Wasserstoff mit Kaligraphit, dabei tritt die vorher schon beschriebene Farbänderung ein. Es werden 0,75 Atome Wasserstoff pro Atom Kalium gebunden. Die Bruttoformel ist demnach $C_{32}K_4H_3$ oder $C_{32}K \cdot 3 KH$.

Aus der Reaktionswärme von 7,76 kcal kann man ferner schliessen, dass sich Kaliumhydrid gebildet hat. HEROLD und SAEHR wiesen darauf hin, dass dieser Wert nahe bei der Differenz der Wärmemenge bei der Bildung von Kaliumhydrid aus dem Metall ²³⁾ und der Wärmemenge bei der Bildung von Kaliumgraphit ³⁴⁾ liegt.

Die nächste Stufe des Kaliumgraphits $C_{24}K$ reagiert zu einem Produkt mit der Bruttozusammensetzung $C_{96}K_4H$.

Die Rubidium- und Cäsiumgraphite reagieren nicht mehr mit Wasserstoff. Ihre Bildungswärmen sind grösser als die des Kaliumgraphits, die Bindung der Metalle an den Kohlenstoff ist also fester.

IV. DIE REAKTION ORGANISCHER VERBINDUNGEN MIT KALIUMGRAPHIT

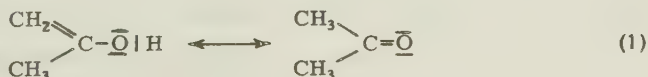
Bei der Umsetzung von Kaliumgraphit mit gasförmigen Elementen konnte nie eine Hinderung der Reaktion durch die Graphitschichten beobachtet werden. In jedem Fall setzte sich das Kalium der Verbindung C_8K schneller um als das Metall selbst. Aus diesem Grund wurden Umsetzungen mit organischen Verbindungen versucht, deren Grösse man durch Auswahl entsprechender Gruppen variieren kann.

Bereits früher wurde die Reaktion von Kaliumgraphit mit Wasser erwähnt, die zur Bildung von Kaliumhydroxid führt. Ebenso reagieren die Alkohole unter Bildung der entsprechenden Alkoholate.

Absolut trockenes und sauerstofffreies Äthanol reagiert sofort und quantitativ mit Kaliumgraphit (Versuch 2). Die Analysengenauigkeit wird, wie bei der Umsetzung mit Wasser, stets dadurch gemindert, dass noch ungefähr 10% Kaliumalkoholat im Graphit eingeschlossen bleibt. Die Äthylalkoholmoleküle werden von den Graphitschichten nicht zurückgehalten und können das Metall angreifen.

Der besonders stark sterisch gehinderte und bedeutend stärker viskose tert. Butylalkohol reagiert trotz der grossen CH_3 -Reste mindestens ebenso schnell wie bei feinverteiltem Kalium (Versuch 3). Auch hier bieten die Graphitschichten dem Kalium keinen Schutz und die Schnelligkeit der Reaktion wird im wesentlichen nur bestimmt durch die feine Verteilung des Kaliums in dieser Verbindung.

In einem Keton ist das Wasserstoffatom der der Ketogruppe benachbarten CH_2 -Gruppe acid. Die Ursache ist die Keto-Enol-Tautomerie, wie es die folgende Formel zeigt:

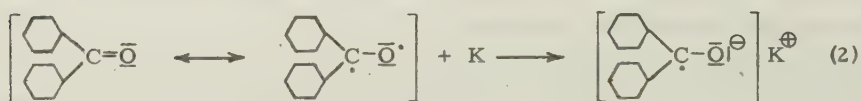


Der acide Wasserstoff kann mit Metallen reagieren.

Aceton, sorgsam getrocknet und von Sauerstoff befreit, reagiert stürmisch mit Kaligraphit C_8K unter Wasserstoffentwicklung und Färbänderung des Kaligraphits von kupferrot nach schwarz (Versuch 4). Diese Umsetzung erfolgt quantitativ, wie die Analysenergebnisse zeigten.

Wenn eine CH_3 -Gruppe des Acetons ersetzt wird durch eine Phenylgruppe - man erhält dann Acetophenon -, so reagiert diese organische Verbindung ebenfalls sofort mit Kaligraphit (Versuch 5).

Wird noch die letzte CH_2 -Gruppe des Acetons durch eine Phenylgruppe ersetzt, so erhält man Benzophenon. In dieser Verbindung ist kein acider Wasserstoff mehr vorhanden, dennoch kann sie noch mit Alkalimetallen reagieren (Versuch 6). Im Laufe dieser Reaktion, die von W. SCHLENK und Mitarbeitern ⁴⁸⁾ gefunden wurde, wird ein tiefblaues Radikal gebildet:



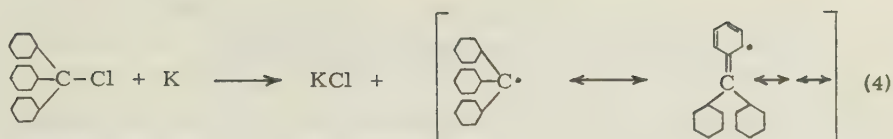
Dieses Radikal kann noch weiter reagieren zu einer Verbindung mit rotvioletter Farbe, dem Benzophenondikalium:



Benzophenon wurde ebenfalls mit Kaliumgraphit C_8K umgesetzt. Hierbei wird deutlich, wie schnell Kaliumgraphit im Vergleich zu feingepulvertem Kalium reagiert. Die Kaliumverbindung reagiert schlagartig mit Benzophenon zu dem tiefblauen Ketyl, während es beim Kalium einiger Minuten Schüttelns bedurfte.

Trotz der starken sterischen Hinderung durch die Phenylgruppen beim Acetophenon und Benzophenon ist keine Hinderung der Reaktionsfähigkeit festzustellen.

Selbst ein noch stärker sterisch gehinderter Stoff, nämlich Triphenylchlor-methan, ist noch in der Lage, mit Kaliumgraphit zu reagieren (Versuch 7). Mit Kaliummetall läuft eine Reaktion in folgender Weise ab, wobei sich der organische Rest durch seine 36 Mesomeriemöglichkeiten als Radikal stabilisiert: ^{27,15)}



Schon bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunkts von Kalium (63,5°C) reagiert die Aufschwemmung von Kaliumgraphit in Xylol und das organische Lösungsmittel färbte sich blutrot. Diese Reaktion setzte beim Kaliummetall erst beachtlich über dem Schmelzpunkt des Metalls, nämlich bei 70-72°C ein. Wenn man bedenkt, dass die Triphenylmethylgruppe so stark sterisch gehindert ist, dass bei einer Umsetzung mit Alkalimetallen keine Wurtz'sche Synthese eintritt, sondern die Reaktion ausweicht unter Bildung von Radikalen, ist es schwer verständlich, dass das Kalium im Kaliumgraphit nicht durch die Graphitschichten abgeschirmt wird.

Ähnlich wie alle vorher angewandten organischen Verbindungen reagiert Cyclopentadien (Versuch 8). Dieses Molekül kann durch Abgabe eines Wasserstoffs eine mesomere Struktur erreichen, die energieärmer und dadurch günstiger ist. Lässt man Cyclopentadien auf Alkaligraphit tropfen, so tritt sofort Reaktion und Wasserstoffentwicklung ein.

In allen beschriebenen Versuchen zeigte sich die besondere Reaktionsbereitschaft des Kaliumgraphits C_8K . Selbst durch grosse Gruppen sehr sperrige Moleküle reagieren mit dieser Verbindung mindestens ebenso schnell wie mit feinverteiltem Kaliummetall. Die Graphitschichten schützen in keiner Weise das Metall. Man kann die Vorstellung gewinnen, dass die einzelnen Kohlenstoffschichten während des Angriffs der Reagenzien regelrecht aufblättern. Bereits K. FREDENHAGEN hatte schon in seinen Arbeiten darauf hingewiesen, dass, wenn man das Metall wieder aus dem Graphit abdampft, die Graphitkristalle kleiner werden. ¹⁰⁾

Vielleicht ist es so auch zu verstehen, dass die niedrigen Kaliumgraphite wesentlich langsamer, beispielsweise mit Sauerstoff und mit Wasserstoff, reagieren. Nach RÜDORFF sind die Kaliumschichten nahezu gleichstark besetzt bei der höchsten wie bei der niedrigsten Graphitverbindung. Lediglich liegen bei letzteren mehr Graphitschichten als nur eine zwischen der Metallschicht. Ganz sicher aber blättert eine einzelne Schicht leichter auf, als ein ganzes Schichtpaket.

V. ANORGANISCHE WURTZ'SCHE SYNTHESEN MIT HILFE VON KALIUMGRAPHIT

Nachdem sich gezeigt hat, dass Kaliumgraphit C_8K in vielen Fällen bedeutend leichter reagiert als Kalium selbst, war es naheliegend, damit Umsetzungen zu versuchen, die mit reinem Kalium oder Natrium nicht gelangen.

In vielen Fällen gelang es bisher nicht, Halogene mittels dieser Metalle anorganischen Verbindungen zu entziehen, ohne hierbei Temperaturen anzuwenden, die eine Deutung des Reaktionsablaufs unmöglich machen. Mit Kalium in einer derart aktivierten Form müsste man aber eine Reaktion schon bei niedrigen Temperaturen erwarten.

a) Die Reaktion von Dischwefeldichlorid mit Kaligraphit

Bis jetzt ist eine Umsetzung von Kalium- und Natriummetall mit Dischwefeldichlorid noch nicht beschrieben worden. Frühere Untersuchungen ²⁾ zeigten, dass beim Zusammengeben der beiden Stoffe keine Reaktion eintritt. P. NICOLARDET ²⁹⁾ erhitzte Kaliummetall und das Schwefelchlorid weit über den Schmelzpunkt des ersteren bis auf $136^{\circ}C$ und doch fand keine Umsetzung statt. Weiterhin war bereits die Umsetzung in einem polaren Lösungsmittel versucht worden, nämlich in Diäthyläther ⁹⁾.

In völlig trockenem und sauerstofffreiem Diäthyläther wurde Kaliumgraphit C_8K aufgeschwemmt und vorsichtig Dischwefeldichlorid zugetropft (Versuch 12). Es trat sofort eine Reaktion ein, der Äther begann zu sieden, der Kaligraphit verfärbte sich schwarz. Nach Beendigung der Reaktion, bei der die Mengenverhältnisse von Schwefelchlorid und Kaliverbindung so gewählt wurden, dass jedes Kaliumatom durch ein Chloridatom gebunden werden konnte, wurde zur Sicherheit das Gemisch noch eine Stunde geführt, damit die Reaktion vollständig sei.

Trotz scheinbarer Gleichheit der Versuchsbedingungen wurden bei derartigen Umsetzungen verschiedene Produkte erhalten. Behandelte man nämlich das Reaktionsprodukt nach Abziehen des Äthers durch Erwärmen im Hochvakuum mit Wasser, so wurden in diesem bei einer quantitativen Bestimmung ganz verschieden grosse Mengen Chlorid gefunden. Ausserdem wurden in einem Teil der Versuche im Waschwasser Sulfide gefunden, kenntlich an der Dunkelgefärbung des Silbernitrats und an der Fällung mit Bleiacetat.

Wenn man das Produkt, erhalten aus Schwefelchlorid und Kaliumgraphit, direkt nach dem Abziehen des Äthers im Hochvakuum stärker erhitzte, so destillierte eine gelbliche Substanz heraus, die sich als Schwefel erwies. Der Schwefel ist auch durch Extraktion mit Schwefelkohlenstoff zu gewinnen. Da es nicht möglich ist, eine vollständige Abtrennung des Schwefels von der restlichen Substanz auf diese Weise zu erreichen und so dessen Menge zu erfassen, wurde zur Analyse die Methode des heterogenen Sulfitabbaus nach M. SCHMIDT und G. TALSKY verwandt ⁴⁹). Die wasserlöslichen Substanzen wurden zuerst vom Graphit und vom elementaren Schwefel abgetrennt. Dann konnte der Schwefel mit Sulfit zu Thiosulfat abgebaut und als solches titriert werden. Die erhaltenen Werte dieser Titrationsen schwankten sehr, wahrscheinlich weil der Graphit leicht Stoffe absorbieren kann und diese nur schwer wieder abgetrennt werden können. Aus diesen Werten kann man nicht ersehen, ob noch andere Schwefelverbindungen sich im Graphit befanden.

Da neben Kaliumchlorid als Hauptprodukt elementarer Schwefel gefunden wurde, während das Kaliumsulfid in einigen Umsetzungen überhaupt nicht gefunden wurde, kann geschlossen werden, dass eine Wurz'sche Synthese eintritt. Stets ist noch unverbrauchtes Kalium zu finden.

Nachdem keine Möglichkeit gefunden werden konnte, den Reaktionsablauf bei der Umsetzung des Kaliumgraphits mit Dischwefeldichlorid eindeutig zu erkennen, weil es keine Möglichkeit der exakten Analyse gibt, musste versucht werden, ein Alkalimetall selbst mit der Schwefelverbindung zur Umsetzung zu bringen.

Ein Versuch mit Natriumstaub in siedendem Xylol führte nicht zum Ziel (Versuch 14). Natrium wurde bei diesem Versuch mehrere Stunden in Xylol mit Schwefelchlorid erhitzt und anschliessend das Xylol abdestilliert. Geringe Mengen eines teerigen Rückstands wurden der Destillation unterworfen, wobei im Wasserstrahlvakuum bei 235-250°C ein wiederlich riechendes Öl überging, welches brennbar war, und Schwefel, aber kein Chlorid enthielt. Die Flamme war stark russend, folglich handelte es sich um eine organische Verbindung. Sie wurde nicht weiter untersucht, da sie keine Klärung der Reaktion von Kaliumgraphit mit Dischwefeldichlorid gebracht haben würde. Wahrscheinlich reagiert Xylol bei Siedetemperatur allmählich mit der Schwefelverbindung.

In einem Versuch wurde statt des Natriums Kalium eingesetzt in der Erwartung, dass dieses leichter und schneller reagiert und so die Nebenreaktion mit dem Xylol geringer sei (Versuch 15). Hierbei trat plötzlich eine heftige Reaktion ein,

die sich nicht mehr steuern liess und schliesslich zu einem schwarzen Produkt führte. Dieses Produkt wurde nicht weiter untersucht, nur zeigte diese Reaktion, dass auch mit den freien Metallen spontane Umsetzungen stattfinden können.

Von der Vorstellung geleitet, dass sich an der Oberfläche der Metalle zwar eine Reaktion abspielt, dann aber eine unlösliche Schicht von Kaliumchlorid bzw. Natriumchlorid auf der Metalloberfläche eine weitere Reaktion verhindert, wurden diese Umsetzungen in einem polareren Lösungsmittel als Xylol versucht. In Tetrahydrofuran trat bei der Umsetzung der Schwefelverbindung mit Natrium keine Reaktion ein. Für eine Reaktion mit Kalium aber erwies sich dieses Lösungsmittel als besonders günstig. Der Siedepunkt des Tetrahydrofurans von 66°C liegt gerade über dem Schmelzpunkt des Kaliums ($62,3^{\circ}\text{C}$). Die Siedetemperatur ist ausserdem so niedrig, dass nicht allzuvielen Nebenreaktionen zu erwarten sind.

Schon bald nach dem Schmelzen des Kaliums war eine Reaktion zu beobachten, die sich in einer Farbänderung des Gemisches von gelblich nach grün, anschliessend blau und wieder nach grün zu erkennen gab (Versuch 16). Dabei fiel eine blaugefärbte Substanz aus, die sich aber gegen Ende der Reaktion gelb verfärbte. Die in den Farben zum Ausdruck gekommene Reaktion liess vermuten, dass eine Wurtz'sche Synthese stattgefunden hatte, bei der in vielen Fällen ein ähnliches Farbenspiel auftritt. Der blaue Niederschlag, der sich später gelb verfärbte, ist, wie H. DENK ⁸⁾ in ähnlichen Reaktionen nachgewiesen hat, feinstes, in Kaliumchlorid eingeschlossenes Kalium. Nach Beendigung der Umsetzung wurde der Niederschlag vom Tetrahydrofuran abgetrennt und mit Schwefelkohlenstoff in einer Soxhlet-Apparatur behandelt. Dabei löste sich aus der Substanz ein gelber Körper, der, wie die quantitative Analyse zeigte, chloridfreier Schwefel war.

Der in der Extraktionshülse zurückgebliebene Stoff, in Tetrahydrofuran und Schwefelkohlenstoff unlöslich, löste sich schnell und vollkommen in Wasser. Die etwas gelblich gefärbte wässrige Lösung war alkalisch, enthielt Kaliumchlorid und Kaliumpolysulfid, welches beim Ansäuern unter Schwefelausscheidung zerfiel, und mit Bleiacetat einen tiefrot gefärbten Niederschlag ergab.

Die Untersuchung des Tetrahydrofurans verlief auf folgende Weise: Das Tetrahydrofuran wurde abdestilliert, wobei ein mit einem Öl getränkter kristalliner Niederschlag zurückblieb. Nun wurde im Vakuum das Öl abdestilliert und einer Analyse unterworfen. Nach einem Wurzschnitt-Aufschluss wurde eine Sulfat-

und eine Chloridbestimmung durchgeführt. Nach dieser Analyse handelte es sich um unverbrauchtes Dischwefeldichlorid, auf das auch schon der Geruch des Öls hingewiesen hatte.

Die bei der Destillation zurückgebliebenen Kristalle wurden ebenfalls nach Wurtzschmitt aufgeschlossen und erwiesen sich als Schwefel. Da der Schwefel in den verschiedensten Lösungsmitteln löslich war, handelte es sich um λ -Schwefel, nicht aber um plastischen Schwefel. Zu der Reaktion des Kaliums mit Dischwefeldichlorid kann man also sagen: Bei der richtigen Wahl des Lösungsmittels, - in vorliegendem Fall wurde Tetrahydrofuran verwandt -, tritt eine Umsetzung ein. Die Produkte dieser Umsetzung sind dieselben, die auch bei der Umsetzung von Kaliumgraphit mit der Schwefelverbindung gefunden wurden, nämlich Kaliumchlorid, Schwefel und sehr geringe Mengen von Kaliumsulfid. Es kann deshalb gesagt werden, dass im Prinzip die gleiche Reaktion stattgefunden hat und die gefundenen Ergebnisse auf die Reaktion des Kaliumgraphits mit dem Schwefelchlorid übertragen werden können. Man kann aus der quantitativen Bestimmung der einzelnen Produkte bei der Reaktion des Kaliummetalls mit der Schwefelverbindung einwandfrei erkennen, dass eine Wurtzsche Synthese stattgefunden hat. $4 \text{ S}_2\text{Cl}_2 + 8 \text{ K} \longrightarrow \text{S}_8 + 8 \text{ KCl}$. Der hohe Prozentsatz von elementarem Schwefel - nämlich annähernd 90% des gesamten Schwefels liegt als solcher vor - lässt keine andere Deutung zu. Bei dieser Synthese bilden sich aber nicht, wie zu erwarten wäre, lange Schwefelketten plastischen Schwefels, sondern einfacher λ -Schwefel, welcher in den verschiedenen organischen Lösungsmitteln löslich ist.

Schwieriger ist eine Erklärung für das Auftreten von Polysulfiden zu finden. Gegen die Annahme, dass es sich um eine Zwischenverbindung im Laufe der Wurtz'schen Synthese handelt, die mit weiterem Schwefelchlorid zu Schwefel reagiert, spricht eindeutig die Tatsache, dass bei der Umsetzung des Kaliumgraphits mit dem Schwefelchlorid in manchen Fällen kein Polysulfid gefunden wurde. In anderen Fällen aber, bei den gleichen Versuchsbedingungen, traten dieselben auf, obwohl noch genügend Dischwefeldichlorid für eine Weiterführung der Reaktion vorhanden war.

Sicherlich handelt es sich bei den Polysulfiden um ein Produkt aus einer Weiterreaktion von elementarem Schwefel mit Kalium. Ein vielstündiges Erwärmen von gelöstem Schwefel mit flüssigem, feinverteilten Kaliummetall führt zur Bildung von Kaliumpolysulfid.

b) Die Reaktion von Alkaligraphit bzw. Kalium mit Thionylchlorid.

Die ältesten Untersuchungen von Reaktionen von Metallen mit Thionylchlorid wurden von F. FROMM und J. de SEIXAS ¹⁴⁾ durchgeführt. Sie setzten Zink mit der Schwefelverbindung um und fanden Produkte, die folgender Reaktionsgleichung entsprachen:



Einige Jahre später untersuchten H. B. NORTH und A. M. HAGENMANN ³⁰⁾ erneut die Reaktionsweise von Thionylchlorid mit Metallen. Sie beschrieben zwei Möglichkeiten einer Umsetzung:



Als Beispiele führten sie für eine Umsetzung nach Gleichung (8) die Umsetzung von Antimon, und für Gleichung (9) die Umsetzung von Zink mit Thionylchlorid an. Gewiss ist auch die Umsetzung von Alkalimetallen schon früh versucht worden, schon deswegen, weil zu erwarten war, dass hierbei Schwefelmonoxyd auftrat, welches schon lange gesucht wurde. Von einem Versuch berichtet das erste Mal E. GRUNER ¹⁶⁾. Dieser stellte fest, dass Thionylchlorid und Natrium selbst bei Temperaturen von 150°C nicht reagieren, dass sich aber die Ester der schwefeligen Säure bei Temperaturen, die etwas höher als die des Schmelzpunkts des Metalls liegen, explosionsartig umsetzen.

Im Gegensatz dazu wollen P. W. SCHENK und H. PLATZ ⁴⁵⁾ bereits bei 100°C eine Reaktion dieser beiden Stoffe und eine Bildung von SO, einem Schwefelmonoxyd, bandenspektroskopisch nachgewiesen haben. Einzelheiten darüber teilten sie jedoch nicht mit.

Heute ist bekannt, dass die Verbindung SO nicht existiert, und so bleibt noch immer die Frage offen, ob die Alkalimetalle mit Thionylchlorid reagieren und welche Stoffe sich in diesem Fall bilden.

In eine ätherische Aufschwemmung von Kaliumgraphit C_8K wurde gerade so viel frischdestilliertes Thionylchlorid getropft, dass theoretisch jedes Chloratom durch ein Kaliumatom gebunden werden konnte (Versuch 17). Es trat sofort Reaktion ein und der Kaligraphit färbte sich schwarz. Der Äther begann zu siedern.

Nach Beendigung der Reaktion wurde das Gemisch noch einige Stunden gerührt, um eine möglichst quantitative Umsetzung zu erreichen. Anschliessend wurde der Äther im Vakuum abgezogen, wobei, durch den Geruch erkennbar, auch noch nicht umgesetztes Thionylchlorid überging. Es wurde dann zur restlosen Entfernung dieser beiden Stoffe das Reaktionsprodukt am Hochvakuum auf dem Wasserbad erwärmt.

Erhitzt man eine Probe des Reaktionsprodukts am Vakuum etwas stärker, so destilliert ein gelbes Produkt ab und schlägt sich an kälteren Teilen der Glaswandung nieder. Wie die Analysen zeigen, handelt es sich hierbei um Schwefel. Diesen Schwefel kann man auch, zumindest zum grössten Teil, aus dem Reaktionsgemisch durch Schwefelkohlenstoff oder einem anderen organischen Lösungsmittel extrahieren, so dass es sich um λ -Schwefel handelt. Keinesfalls jedoch liegt plastischer Schwefel vor. Wiederum gelang keine Bestimmung der Schwefelmengen des Reaktionsproduktes. Lediglich konnte festgestellt werden, dass sich der Gesamtschwefel des Reaktionsproduktes nach Aufschluss mittels Natriumperoxyd zum Gesamtchloridgehalt molmässig wie 1:2 verhielt. Das bedeutet, dass sich alle Reaktionsprodukte noch im Gemisch befanden und nicht etwa sich im Vakuum zum Teil verflüchtigt hatten. Behandelte man das gesamte Gemisch der festen Umsetzungsprodukte mit Wasser, so bildeten sich zuerst Wasserstoffblasen aus der Reaktion von unumgesetztem Kalium mit Wasser. Die Umsetzung von Kaliumgraphit mit Thionylchlorid war, wie ja auch die Analyse schon gezeigt hatte, nicht quantitativ verlaufen. Im Wasser konnte dann nur Kaliumsulfat und Kaliumchlorid nachgewiesen werden. Die quantitativen Bestimmungen ergaben, dass ungefähr $\frac{1}{3}$ des zu erwartenden gesamten Schwefels als Sulfat gebunden ist, umgerechnet auf das gefundene Chlor.

Es kann gesagt werden: Kaliumgraphit C_8K reagiert leicht mit einer ätherischen Lösung von Thionylchlorid. Dabei bilden sich Schwefel, Schwefeltrioxid und Kaliumchlorid. Diese Reaktion geht nicht bis zum völligen Verbrauch des am Graphit gebundenen Kaliums, sondern bleibt, je nach den Reaktionsbedingungen verschieden, vorzeitig stehen.

Um eindeutigeren Analysen zu erhalten - besonders die quantitative Bestimmung des elementaren Schwefels ist zur Aufklärung der Reaktion unbedingt nötig - wurde versucht, Kaliummetall direkt in einem geeigneten organischen Medium mit Thionylchlorid zur Reaktion zu bringen (Versuch 18). Nachdem sich bei der Umsetzung von Dischwefeldichlorid mit Kalium Tetrahydrofuran so gut bewährt hatte, und eine Vorprobe zeigte, dass sich Thionylchlorid und Tetrahydro-

furan bei mehrstündigem Kochen nicht nennenswert miteinander umsetzen, wurde eine Reaktion in diesem organischen Medium versucht.

Es wurden jeweils ungefähr 10 g Kalium mit soviel Thionylchlorid umgesetzt, dass jedes Chloratom von einem Kaliumatom gebunden werden konnte. An das Reaktionsgefäß wurden Kältefallen angeschlossen, um eventuell sich entwickelnde Gase aufzufangen. Eine dieser Fallen war mit Petroläther gefüllt, so dass eine Gasentwicklung sofort sichtbar werden musste.

Sobald das Tetrahydrofuran zu kochen anfangte und das geschmolzene Kalium durch den Magnetrührer fein verteilt war, färbte sich die vorher gelbliche Lösung schwarz-blau.

Nach ungefähr sechs bis acht Stunden hellte sich das Gemisch wieder auf und wurde wieder gelblich. In diesem Zeitpunkt der Reaktion konnte kein metallisches Kalium mehr gefunden werden. Es hatte sich aber stets ein gelblicher Niederschlag gebildet. Während der ganzen Dauer der Umsetzung konnte keine Gasentwicklung beobachtet werden und die Kältefallen waren leer.

Der Niederschlag war derart fein, dass eine Filtration nicht möglich war. Es erwies sich als zweckmässig, sofort das Tetrahydrofuran weitgehend abzudestillieren und den Rest im Vakuum abzuziehen.

Es blieb ein gelbes Pulver zurück, das in Wasser keine Reaktion zeigte und nur zum Teil sich löste. Es fühlte sich etwas klebrig an, die Ursache dafür war eine Ätherspaltung, die das Kalium in geringer Masse am Tetrahydrofuran im Laufe der lange dauernden Reaktion verursacht hatte. Zur qualitativen Untersuchung des Reaktionsprodukts wurde eine Probe in einer Soxhletapparatur mit Schwefelkohlenstoff extrahiert. Es löste sich mit gelber Farbe ein Stoff, der nach Abziehen des Lösungsmittels fest war und sich nach mehrmaligem Umkristallisieren bei einer quantitativen Analyse als elementarer Schwefel erwies.

Der gründlich mit Schwefelkohlenstoff extrahierte Rest war praktisch vollkommen wasserlöslich, wobei der pH-Wert dieser Lösung in den verschiedenen Versuchen von neutral nach sauer schwankte.

Bei der qualitativen Untersuchung der gelösten Substanzen konnten lediglich Kaliumchlorid und Kaliumsulfat gefunden werden.

Da die qualitativen Analysen ergeben hatten, dass die Umsetzungsprodukte aus der Reaktion von Kaliummetall mit Thionylchlorid nur aus drei Substan-

zen bestanden, wurde auf eine sorgfältige Trennung verzichtet und jede einzelne quantitative Analyse direkt mit dem Reaktionsprodukt durchgeführt.

Ohne eine Störung befürchten zu müssen, konnte aus dem Umsetzungsprodukt sofort nach einem Wurzschmitt-Aufschluss nebeneinander der Chloridgehalt und der gesamte Schwefelgehalt, sowohl der des elementaren Schwefels, als auch der des als Sulfat gebundenen Schwefels bestimmt werden. Es erwies sich, dass alle entstandenen Produkte sich noch im Reaktionsprodukt befinden mussten und nicht etwa als Gas irgend ein Partner mit dem Tetrahydrofuran abgezogen worden war, weil immer noch das Verhältnis von Chlor zu Schwefel wie 2:1 war, genau so wie zu Beginn der Umsetzung.

Auch die quantitative Sulfatbestimmung kann direkt aus dem Gemisch der Reaktionsprodukte durchgeführt werden. Wenn man das Gemisch mit Wasser behandelt, wird allerdings stets zu wenig Sulfat gefunden. Es bildet sich, wie später gezeigt werden soll, bei der Umsetzung Schwefeltrioxid, das sich als Addukt an das freie Elektronenpaar des Tetrahydrofurans lagert und nicht so schnell im Wasser quantitativ Schwefelsäure bildet. Nur so lässt sich auch verstehen, dass die wässrige Lösung oft sauer reagierte. Die Analysenschwierigkeit lässt sich überwinden, wenn man das Reaktionsgemisch längere Zeit mit einer ganz schwachen Natronlauge (1/10n) kocht. Hierbei wird anscheinend dieses Addukt völlig zerstört und es werden die wahren Sulfatwerte erhalten. Keinesfalls aber darf die Natronlauge konzentrierter sein, weil sonst ein Schwefelabbau eintreten kann, der hierbei nachgewiesenermassen nicht eintrat.

Die wichtige Bestimmung des Kaliumgehalts kann ebenfalls direkt aus dem Gemisch der Reaktionsprodukte erfolgen. Die Substanzen werden mehrmals mit konzentrierter Schwefelsäure bis zur Trockne erhitzt, wobei alles Kalium in Kaliumsulfat überführt wird und der Schwefel und das Harz oxydiert wird. Anschliessend wurde die ganze Substanz mit Ammonkarbonat geglüht, um etwa gebildetes Pyrosulfat in gewöhnliches Sulfat überzuführen. Das Kaliumsulfat wurde dann gewogen.

Zahlreiche Versuche gaben stets dasselbe Ergebnis. Es wurde immer fast die gleiche Menge der einzelnen Endprodukte gefunden, nämlich

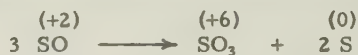
ungefähr:	Kalium	38,8 %
	Chlorid	33,0 %
	Sulfat-Schwefel	4,3 %
	elementarer Schwefel	9,0 %

Interessant für die Deutung der Reaktion ist, dass der Gesamtschwefel sich zum Sulfat-Schwefel stets annähernd wie 3:1 verhält. Dasselbe Verhältnis wurde bereits bei der Umsetzung von Kaliumgraphit C_8K gefunden, so dass eindeutig zu sagen ist, dass die beiden Umsetzungen gleich verlaufen. Die einzige Erklärung für die Umsetzung und die Verhältnisse der einzelnen erhaltenen Produkte zueinander ist folgende:

1) Kalium reagiert mit Thionylchlorid in der Art einer Wurtz'schen Synthese, wobei sich als Zwischenprodukt zumindest kurzfristig ein Schwefelmonoxid bildet, welches wenigstens aus einer zweigliedrigen Kette aufgebaut ist.



2) Dieses Schwefelmonoxid disproportioniert in Schwefel und Schwefeltrioxid. Dabei geht der Schwefel dieser Verbindung aus dem zweiwertigen Zustand in den sechs- und nullwertigen Zustand über. (Zur Vereinfachung der Schreibweise wird das Schwefelmonoxid in der nächsten Gleichung als SO geschrieben.)



Hätte bei der Umsetzung des Kaliums mit Thionylchlorid statt einer Wurtz'schen Synthese mit einem einheitlichen Produkt eine verwickelte Redoxreaktion stattgefunden, so wären bestimmt nicht nur Schwefel und Schwefeltrioxid gefunden worden, sondern auch Verbindungen des Schwefels mit anderen Wertigkeitsstufen. Dies gilt nicht nur für die Umsetzung mit Kalium, sondern auch beim Zerfall des angenommenen längerkettigen Schwefelmonoxids, denn eine intermolekulare Disproportionierung entspricht ja einer verwickelten Redoxreaktion.

c) Die Reaktion von Chlorsulfonsäuremethylester mit Kalium- graphit bzw. Natrium-anthracen

Da E. GRUNER ¹⁶⁾ in einer Veröffentlichung berichtet hatte, dass Thionylchlorid und Natrium selbst bei 150°C noch nicht reagierten, sich die Ester der schwefligen Säure aber schon etwas über dem Schmelzpunkt des Metalls explosionsartig umsetzten, interessierte die Frage, welche Bindung zuerst durch das Metall aufgesprengt werden würde, die Chlor-Schwefel-Bindung oder die Ester-Bindung. Zu dieser Untersuchung bot sich der nicht schwer herstellbare Chlorsulfonsäuremethylester an.

Gab man Kaliumgraphit mit diesem Ester zusammen, so trat, wenn überhaupt eine Reaktion eintrat, diese spontan und explosionsartig ein (Versuch 21). Als Produkte konnten Sulfide, Sulfat und Thiosulfat nachgewiesen werden. Diese Vielzahl der Reaktionsprodukte liess erkennen, dass die Reaktion nicht einheitlich verlaufen war, sondern dass viele Nebenreaktionen stattgefunden hatten.

Langsam setzte sich dagegen eine Aufschwemmung von Kaliumgraphit C_8K in Benzol um (Versuch 22). Die kupferrote Farbe wandelte sich in schwarz um, und es war während der Umsetzung deutlich Schwefeldioxid zu riechen und mit Jodstärkelösung nachzuweisen.

Filtrierte man nun das anorganische Reaktionsprodukt vom Benzol ab und zog anschliessend dieses am Vakuum ab, so blieb ein hochsiedendes Öl zurück, das sich als Dimethylsulfat erwies.

Der abfiltrierte Rückstand wurde am Vakuum getrocknet und dabei stärker erhitzt, damit auch das Dimethylsulfat wegdampte. Anschliessend wurden die wasserlöslichen Substanzen aus dem Graphit gelöst. Im Wasser konnte nun Kaliumchlorid und Kaliumsulfat nachgewiesen werden. Ausserdem befand sich in der Lösung noch eine Substanz, die Jodlösungen reduzieren konnte und beim Ansäuern Schwefeldioxid entwickelte. Zur Identifizierung dieser Substanz mussten in einer analogen Reaktion grössere Mengen hiervon hergestellt werden.

Eine Umsetzung von Kalium in Tetrahydrofuran mit Chlorsulfonsäuremethyl-ester gelang nicht (Versuch 24).

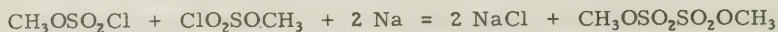
Aus diesem Grund wurde eine metallorganische Verbindung verwandt, nämlich das 9,10-Dihydro-9,10-Dinatrium-Anthracen, dessen organischer Rest vermutlich bei der Reaktion keine Rolle spielen würde (Versuch 25).

Zu der metallorganischen Verbindung, die in Benzol aufgeschlämmt war, wurde so lange Ester zugetropft, bis die intensiv-blaue Farbe der Natriumverbindung verschwunden war. Da sofort unter starker Wärmeentwicklung die Umsetzung stattfand, konnte die entsprechende Menge des Esters auf diese Weise sehr genau zugegeben werden. Das Benzol wurde nun im Vakuum abgezogen und mit einer Probe der zurückgebliebenen Substanz nach einem Wurzschmitt-Aufschluss eine Chlorid- und Schwefelbestimmung gemacht. Da das Verhältnis von Chlor zu Schwefel praktisch 1:1 war, war es sicher, dass kein gebildetes Produkt mit dem Benzol abgezogen worden war.

Es wurde bei der Umsetzung kein Dimethylsulfat gefunden. Die reduzierend wirkende Substanz wurde wiederum nach einer Extraktion des Anthracens durch Benzol im anorganischen Rückstand gefunden.

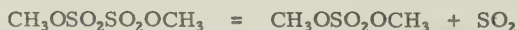
Aus den qualitativen Befunden bei der Reaktion des Kaligraphits und des Natriumanthracens mit dem Ester und der Tatsache, dass stets die Hälfte der gesamten Schwefelmenge als Sulfat vorliegt, kann man folgenden Reaktionsablauf erkennen:

Zuerst tritt eine Wurtz'sche Synthese von zwei Chlorsulfonsäuremethylester-Molekeln zum Dithionsäuredimethylester ein.



Dieser Ester lagert sich um und zerfällt in Dimethylsulfat, welches bei der Umsetzung des Kaligraphits gefunden wurde, im anderen Fall bereits zu Kaliumsulfat und Kaliummethyl weiter reagiert hatte. Ausserdem entsteht Schwefeldioxid, welches ja ebenfalls bei der Umsetzung des Kaligraphits gefunden wurde.

In Form einer Gleichung geschrieben reagiert also der Ester folgendermassen:



Dass die Umsetzung über den Ester geht, zeigt das Auftreten des Dimethylsulfats. Auch sind die Alkalisalze des Dithionats stabil, hätten also gefunden werden müssen bei einer entsprechenden Esterspaltung.

Das Schwefeldioxid kann durch Reduktion mittels Kalium oder der Natriumverbindung in Dithionit umgewandelt werden, wobei diese Reaktion nicht quantitativ geht (Versuch 27). ³²⁾



Dass diese Reaktion auch beim Natriumanthracen eintritt, konnte durch Einleiten von Schwefeldioxid in eine Aufschwemmung dieser metallorganischen Verbindung gezeigt werden. Dabei tritt unter starker Erwärmung Umsetzung ein.

Das vom Anthracen durch Extrahieren befreite anorganische Salz reduziert

Jodlösung. Kupfersulfat wird zu Kupfer, ammonikalische Silberchloridlösung zu Silber reduziert. Dieses Salz zerfällt im Säuren in Schwefeldioxid und Schwefel. Die Analysen beweisen das gebildete Dithionit.

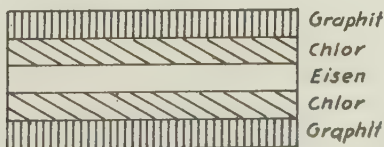
Diese Eigenschaften zeigte auch die unbekannte Substanz .

DIE UMSETZUNG VON EISEN(III)CHLORID-GRAPHIT-VERBINDUNG MIT NATRIUM IN FORM EINER BLAUEN LÖSUNG

1932 fand Thiele ⁵⁰⁾, dass beim Erhitzen von Graphit mit wasserfreiem Eisen(III)-chlorid sich der Graphit je nach seiner Herkunft mehr oder weniger ausdehnte. Eingehende Untersuchungen von N. RÜDORFF und H. SCHULZ ³⁹⁾ zeigten, dass es sich hierbei um eine Verbindungsbildung handelte. Sie erhitzen Graphit mit der zwei- bis dreifachen Menge wasserfreien Eisen(III)-chlorids auf über 200°C. Anschliessend sublimierten sie den Überschuss des Eisenchlorids ab. Sie erhielten eine Substanz, die bei Röntgenaufnahmen ganz andere Interferenzerscheinungen zeigten als die Ausgangsprodukte Graphit und Eisen(III)chlorid. Es war eine Verbindung entstanden, welche mit Wasser zum Teil hydrolysierbar war, bei höherer Temperatur das eingeschlossene Eisensalz wieder freigab und sich hierbei, abhängig von der Herkunft des Graphits, stark ausdehnte, wobei die ursprünglichen Graphitteilchen zieharmonikaförmig aufquollen.

Die Analyse der Röntgenaufnahmen, bei denen kein Unterschied zwischen den mit Wasser behandelten und den unbehandelten Verbindungen gefunden werden konnte, zeigte, dass eine Zwischengitterverbindung vorlag, analog den Kali-graphitverbindungen.

Aus den Aufnahmen schlossen N. RÜDORFF und H. SCHULZ ferner auf eine Anordnung der Eisen(III)chlorid-moleküle, wie es die Abbildung zeigt.



Besonders interessant ist die mit Wasser gewaschene Verbindung, die noch unhydrolysiertes Eisen(III)chlorid enthält, welches bei Temperaturen von über 500°C wegsublimiert. Diese Verbindung ist selbst gegen Säuren stabil, die nicht, wie Schwefelsäure und Salpetersäure, das Graphitgitter weiten.

Die physikalischen Untersuchungen zur Aufklärung der Bindungsverhältnisse zeigten, dass das magnetische Moment des eingelagerten Eisensalzes gegenüber vorher nicht verändert ist. Dies schliesst eine π -Komplexbindung aus. Die Annahme einer Komplexverbindung anderer Art würde aber erklären, warum nach dem Auswaschen im Durchschnitt das Verhältnis von 1 Fe : 12 C erhalten wird, da bei diesem Verhältnis ebensoviel Elektronen jedem Ferri-ion zur Verfügung stehen, wie in den Ferrikomplexen mit der Koordinationszahl 6.

Mit trockenem Ammoniak quellen die Eisen(III)chlorid-Graphit-Verbindungen stark auf und es bildet sich ein Hexaminkomplex. Dieser ist aber unbeständiger als der entsprechende Eisenkomplex im freien Molekül. Schon bei 0°C gibt er nämlich 2.5-3.5 Mol Ammoniak ab.

Da Ammoniak leicht in die Zwischenschichtverbindung eindringt, dieser andererseits vorzüglich geeignet ist, Alkalimetalle in Lösung zu erhalten, und selbst den Einbau dieser Metalle in das Graphitgitter erleichtert, wurde eine Umsetzung von Alkalimetall mit Eisen(III)chlorid-Graphit in diesem Medium versucht. Es sollte dadurch eine Reduktion des Eisens erreicht werden, die nach RÜDORFF und SCHULZ insbesondere bei dem ausgewaschenen Material ohne weiteres nicht mehr möglich ist.

Um mit einer dem Wasser gegenüber unempfindlicheren Substanz arbeiten zu können, wurde der nach der Vorschrift von RÜDORFF und SCHULZ hergestellte Eisen(III)-chlorid-Graphit mit heissem Wasser gewaschen, bis das Waschwasser nach Zugabe von Rhodanidionen keine Rotfärbung mehr zeigte (Versuche 28 u. 29). Die Zusammensetzung entsprach ungefähr einer Formel $\text{FeCl}_3\text{C}_{14}$ nach der Hydrolyse des hydrolysierbaren Eisenchlorids.

Zu einer Probe dieser Verbindung wurde im grossen Überschuss Natrium gegeben und flüssiger Ammoniak aufgetropft (Versuch 30). Unter enormer Volumenvergrösserung nahm die mit Methanol-Kohlensäure gekühlte Graphitverbindung den Ammoniak auf und es benötigte einen sehr grossen Überschuss des Mediums, um einen Brei von gelöstem Natrium und der Graphitverbindung zu erhalten. Nach einer Reaktionszeit von fünf Stunden wurde der Versuch abge-

brochen und der Ammoniak weggedampft.

Das überschüssige Natrium wurde mit Methanol zerstört und der Graphitbrei mit Wasser gewaschen bis zum Ausbleiben der Chloridreaktion.

Der Graphit wurde im Ölpumpenvakuum bei 100°C drei Stunden getrocknet und gleichzeitig der nicht gebundene Ammoniak abgezogen.

Das Produkt dieser Umsetzung war ein schwarzes Pulver, welches bei höherer Temperatur Ammoniak freigab unter grosser Volumenzunahme und dessen spez. Widerstand $\varrho = 3,7 \cdot 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ gleich der des unveränderten Graphits und des Eisen(III)chlorid-Graphits war. Die bemerkenswerteste Erscheinung, die diese Substanz aufwies, war der ausgesprochene Ferromagnetismus.

Zur Analyse wurde die Graphitverbindung in einer Wurzschmittbombe abgeschlossen und anschliessend eine gravimetrische Chloridbestimmung durchgeführt. Es zeigte sich, dass das Verhältnis von Eisen zu Chlor wie 1 : 1,5 war, oder, dass jedes zweite Eisenchloridmolekül reduziert worden war. Die Menge des Ammoniaks war im Verhältnis zum Eisen wie 1,75 zu 1. Dies würde, unter der Annahme, dass jedes zweite Eisenchloridmolekül vollständig reduziert wurde, übereinstimmen mit der Beobachtung von RÜDORFF und SCHULZ, dass der Hexaminkomplex der Graphitverbindung bei höheren Temperaturen in eine stabilere Verbindung mit drei Ammoniakmolekülen übergeht. Die aus den Analysen sich ergebende Zusammensetzung, die, wie bei allen Umsetzungen im Gebiet der Graphitverbindungen von Fall zu Fall verschieden liegt, da diese ja unstöchiometrisch sind, würde bei diesem Versuch folgendermassen aussehen:

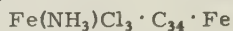


Es taucht nun die Frage auf, warum das Eisen nicht vollständig reduziert wurde. Bei der Hydrierung von Kaligraphit hatten allerdings A. HEROLD und D. SAEHR ²⁴⁾ einen ähnlichen Sachverhalt gefunden, auch hier erfolgte eine Reduktion nicht vollständig. Es wurden nun zwei Methoden angewandt, bei denen eine Erhöhung der Reaktionstemperatur bei der Reduktion ermöglicht wurde. Diese Ergebnisse mussten zeigen, ob es aus prinzipiellen Gründen nicht möglich ist, die Reduktion weiter zu führen.

Die Eisenchlorid-Graphit-Verbindung wurde in ein Bombenrohr eingefüllt, ein grosser Überschuss von Natrium hinzugegeben und die Menge Ammoniak

hineinkondensiert, die nötig war, um einen Brei zu erhalten. Das Bombenrohr wurde abgeschmolzen und zwei Tage bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Nach der Öffnung des Rohrs wurde die Substanz wie im vorhergehenden Versuch behandelt und analysiert (Versuch 31).

Die Analysen zeigten dasselbe Bild. Die Hälfte des Eisenchlorids war reduziert und es war praktisch molmässig genau so viel Ammoniak in der Substanz, wie im vorhergehenden Versuch. Der Grund für die andere Kohlenstoffmenge lag darin, dass eine Eisenchlorid-Graphitverbindung mit anderer Zusammensetzung verwandt wurde. Rundet man die erhaltenen Werte ab, so erhält man folgende Formel:



Ein Versuch, im siedenden Pyridin zu arbeiten, wurde als letzte Möglichkeit einer intensiven Reduktion durchgeführt. Zu diesem Zweck wurde eine Probe der Substanz mit Natrium und Pyridin am Rückfluss gekocht, wobei sich das Lösungsmittel blau färbte. Obwohl das Natrium gut in die Graphitschichten eindringen soll ^{37, 41}), konnte keine Reduktion festgestellt werden. Lediglich Pyridin wurde nach dem Waschen des Gemisches im Graphit gefunden, der beim Erhitzen eine Volumenvergrößerung herbeiführte.

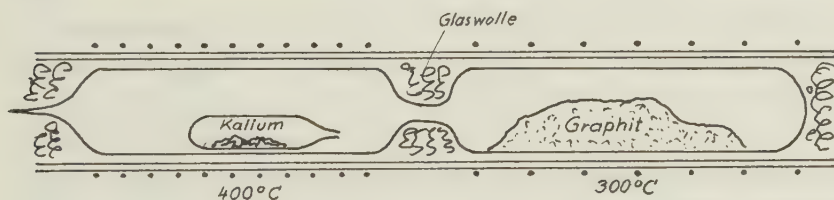
VI. BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. Versuch

Zweck: Darstellung des Kaliumgraphits.

Ausführung: In ein Gefäß, wie es die Zeichnung zeigt, wurde zuerst 12.56 g Graphit gefüllt und vollständig in einen der Behälter gebracht. Bei dem Graphit handelte es sich um ein im Vakuum und Hitze getrocknetes und entgastes Produkt unbekannter Herkunft mit einem Aschegehalt von 15.01 %. Anschliessend wurde eine Ampulle mit 5.15 g Kalium, die an einem Ende offen war, in den zweiten Behälter gelegt. Das Einfüllen des Kaliums in die Ampulle geschah, indem die Ampulle mit dem offenen Teil in geschmolzenes Kalium gelegt wurde, welches sich in einem evakuierbaren Gefäss befand. Dieses wurde daraufhin evakuiert und anschliessend wieder mit Stickstoff gefüllt. Die durch das Evakuieren luftleer gewordene Ampulle füllte sich dabei mit dem geschmolzenen Metall.

Nach dem Einfüllen des Graphits und der Kaliumampulle in das Gefäss wurde alles in der Weise erhitzt, wie es in der Zeichnung zu sehen ist und gleichzeitig Hochvakuum angelegt. Anschliessend wurde das evakuierte Gefäss abgeschmolzen.



Das Kalium begann zu verdampfen und bildete alsbald die kupferrote Graphitverbindung im kälteren Graphitgefäss. Diese Farbe wanderte allmählich im Laufe von ein oder zwei Tagen durch den ganzen Graphit und zeigte, wie weit die Reaktion fortgeschritten war.

Nach Beendigung der Reaktion wurde die Ampulle an ihrem ausgezogenen Ende angeritzt, und, nachdem ein mit reinstem Stickstoff gefüllter Schlauch übergeschoben war, der zu einem Schlenkrohr führte, die Spitze abgebrochen. Nun wurde der Kaligraphit in das Schlenkrohr geschüttelt. Diese von FREDEN-

HAGEN angegebene Methode liefert den reinsten Kaliumgraphit. Sie hat aber den schwerwiegenden Nachteil, dass verschiedene Temperaturen eingehalten werden müssen und dass das Produkt sehr schlecht aus der Ampulle gewonnen werden kann. In vorliegenden Versuchen wurde daher später eine andere Methode angewandt.

In einer grossen Ampulle wurde direkt das Kalium und der Graphit gemeinsam erhitzt, wobei die Hauptverunreinigung des Metalls, nämlich das Kaliumhydroxid an der Wandung der Kaliumampulle hängenblieb und nicht weiter störte. Auch hier destillierte das Metall durch den Graphit und bildete bald eine gleichmässige Verbindung, die dann, wie es bei der anderen Darstellungsmethode beschrieben ist, aus der Ampulle geholt wurde.

Analyse des entstandenen Kaligraphits

Aus dem als Vorratsgefäss dienenden Schlenkrohr wurde eine kleine Probe des Kaliumgraphits in ein kleineres Gefäss gefüllt und gewogen. Dieses Umfüllen geschah sorgfältig unter reinem Stickstoff. Nun wurde die Probe mit Wasser gekocht, der Graphit abfiltriert und die Lösung mit $1/10n$ HCl titriert. Normalerweise tritt bei der Bestimmung ein Fehler von 10 % auf, da der Graphit noch etwas KOH einschliesst.

Einwaage	Verbr. an $1/10n$ HCl	% K	Zusammensetzung
280.1	17.55 ml	24.5	KC ₁₀
345.3	21.9 ml	24.8	KC _{9.87}

Eine genauere Bestimmung wird erreicht, indem man den Kaligraphit zuerst mit konzentrierter Schwefelsäure erhitzt und dann die bis zur Trockne eingedampfte Substanz mit Wasser behandelt, filtriert und anschliessend nach dem Verdampfen des Wassers das Kalium als Kaliumsulfat bestimmt.

Einwaage	Auswaage	% Kalium	Zusammensetzung
323.0 mg	200.8 mg	27.7	C _{8.5} K

Handhabung des Kaliumgraphits

Der Kaligraphit C₈K brennt sofort an der Luft und verbindet sich mit den geringsten Spuren Sauerstoff und Wasser. Darum muss diese Verbindung stets unter reinstem Stickstoff aufbewahrt werden.

Der Stickstoff wird in bekannter Art vom grössten Teil des Sauerstoffs durch einen Kupferturm befreit. Die letzten Reste werden durch eine Chrom-II-Salzlösung aufgenommen. Da diese Lösung salzsauer ist, muss der Stickstoff nun durch eine Kalilauge perlen. Es schliesst sich ein Gefäss mit konz. Schwefelsäure, dann eins mit Kaliumhydroxidperlen und eins mit Phosphor-pentoxid an. Unbedingt muss sich nun, wie sich immer wieder zeigte, noch eine Falle mit Blaugel anschliessen, die mit flüssiger Luft gekühlt ist. Selbstverständlich ist, dass stets alle Schiffe der Geräte blank sein müssen und keine eingeschlossenen Luftblasen enthalten dürfen. Wird mit Fritten gearbeitet, so müssen diese erst getrocknet, dann mit trockenem Aceton gespült und wiederum mit getrockneter, heisser Luft durchblasen werden.

Stets ist das Umfüllen im Stickstoffstrom schnell durchzuführen, da auch dieser Stickstoff nach kurzer Zeit das Kaliumgraphit verfärbt, wenn er zu lange über die Verbindung geleitet wird.

Versuch 2:

Zweck: Umsetzung von Kaligraphit C_8K mit Äthanol

Durchführung: Aus dem Vorratsgefäss mit Kaliumgraphit wurde in ein kleineres Schlenkrohr etwas von dieser Substanz gefüllt und diese dann gewogen.

Danach wurde zum Kaliumgraphit 10 ml Äthanol zugetropft, der mittels 5 g Natrium und 25 ml Phthalsäure pro Liter und mehrstündigem Sieden völlig absolutiert und durch die anschliessende Destillation im Stickstoffstrom sauerstofffrei gemacht war.

Es setzte sofort eine Reaktion ein und der kupferrote, typische Farbton des Kaliumgraphits C_8K machte der schwarzen Farbe des Graphits Platz. Es entwickelte sich ein Gas, welches brennbar war und sich dadurch als Wasserstoff erwies.

Nun wurde der Graphit abfiltriert und noch mit absolutem Äthanol nachgewaschen. Das Filtrat wurde mit Wasser versetzt und mit 1/10n Salzsäure titriert.

Einwaage an KC_8	Kalium titriert mit 1/10n HCl	Kalium berech.	Kalium gef.
386.5 mg	27.75 ml	112.0 mg	108.0 mg
312.1 mg	23.36 ml	90.3 mg	91.1 mg

Ergebnis: Kaliumgraphit reagiert mit Äthanol zu Kaliumalkoholat, Graphit und Wasserstoff.

Versuch 3:

Zweck: Umsetzung von Kaliumgraphit mit tertiärem Butylalkohol.

Durchführung: Butylalkohol wurde nach der Methode von G. S. PARKS und C. T. ANDERSON ³¹⁾ getrocknet, indem er einige Stunden über Calciumoxid am Rückfluss gekocht wurde. Anschliessend wurde der Alkohol im Stickstoffstrom destilliert, wobei der Vorlauf verworfen wurde.

Dieser Butylalkohol wurde auf die gleiche Weise, wie der Äthanol mit dem Kaliumgraphit umgesetzt. Auch hier trat Gasentwicklung auf, das Gas erwies sich als Wasserstoff. Alle Erscheinungen waren analog.

Mittels einer Fritte wurde der Graphit von der Lösung abgetrennt und mit trockenem Butanol nachgewaschen. Anschliessend wurde das Alkoholat mit 1/10n Salzsäure titriert.

Einwaage C ₈ K	Salzsäureverbrauch	Kalium berech.	Kalium titr.
289.4 mg	20.72 ml	83.5 mg	80.7 mg
325.0 mg	23.10 ml	94.0 mg	90.1 mg

Ergebnis: Obwohl der tertiäre Butylalkohol eine verzweigte Kohlenstoffkette hat, reagiert er doch leicht mit Kaliumgraphit unter Bildung des Alkoholats, welches sich fast quantitativ im überschüssigen Alkohol gelöst befindet, unter Bildung von Graphit und Wasserstoff.

Versuch 4

Zweck: Umsetzung von Kaligraphit mit Aceton

Durchführung: Aceton wurde nach der Methode von J. TIMMERMANNS ⁵¹⁾ getrocknet. Es wurde zuerst das Lösungsmittel über Calciumchlorid gekocht, dann im Stickstoffstrom abdestilliert. Danach wurde das Aceton zweimal über Phosphorpentoxid gekocht und jeweils danach im Stickstoffstrom abdestilliert. Nach der letzten Destillation soll der Wassergehalt unter 0.001% betragen.

Die Umsetzung des Kaliumgraphits mit Aceton erfolgte analog der des Äthanol's sofort unter Wasserstoffentwicklung.

Nach Abtrennung des Graphits wurde die Analyse, wie bei den Alkoholen beschrieben, durch Titration durchgeführt.

Einwaage C_8K	Verbr. an HCl	Kalium ber.	Kalium gef.
547.3 mg	38.31 ml	157.5 mg	149.3 mg

Ergebnis: Aceton reagiert sofort mit Kaliumgraphit zu einem Enolat. Dieses löst sich praktisch vollkommen im überschüssigen Lösungsmittel.

Versuch 5

Zweck: Umsetzung von Kaliumgraphit C_8K mit Acetophenon.

Durchführung: Mit Calciumchlorid und anschliessend mit Natriumdraht vorgetrockneter Äther wurde mit Lithium-Aluminium-Hydrid am Rückfluss gekocht (1 l Äther, 3 g $LiAlH_4$). Dies erfolgte in Stickstoffatmosphäre in der in der Zeichnung dargestellten Apparatur. Auf diese Weise konnte stets absolut trockener, sauerstofffreier und frisch destillierter Äther im Vorrat gehalten werden.



In diesem Äther kann Kaliumgraphit beliebig lang aufbewahrt werden, ohne dass sich eine Reaktion abspielt. Der Kaligraphit ändert seine Farbe nicht.

Zur Reinigung von Acetophenon wurde dieses von Calciumchlorid abdestilliert ¹⁾. Dabei erhielt man reines, trockenes Acetophenon mit einem Siedepunkt von $202^{\circ}C/760$ mm (Fp. = $20^{\circ}C$).

In 10 ml des so getrockneten Äthers wurde mit einer gewogenen Menge Kaliumgraphit eine Aufschwemmung gemacht und Acetophenon im Überschuss dazugegeben. Die Umsetzung setzte momentan ein.

Der Graphit, der sich gebildet hatte, wurde mit einer Fritte abfiltriert und wiederholt mit Äther gewaschen. Anschliessend wurde das Filtrat mit 1/10n Salzsäure titriert.

Einwaage KC_8	Verbr. HCl	Kalium ber.	Kalium gef.
476.6 mg	34.11 ml	137.6 mg	133.3 mg

Ergebnis: Der Kaliumgraphit reagiert leicht mit Acetophenon zum Enol, trotz dessen sterischer Hinderung durch die Phenylgruppe. Das Enolat konnte vollständig im Äther-Acetophenongemisch gefunden werden.

Versuch 6

Zweck: Umsetzung von Kalium und Kaliumgraphit C_8K mit Benzophenon in ätherischer Lösung.

Durchführung: 500 mg, durch eine Destillation im Ölpumpenvakuum gereinigtes Benzophenon, mit dem Schmelzpunkt $48^\circ C$, wurde in 10 ml Äther gelöst und zu 400 mg Kaliumgraphit gegeben. Das Gemisch färbte sich schlagartig tiefblau und nach einigen Stunden rotviolett.

Parallel dazu wurden 500 mg Benzophenon mit ca. 1 g gepulvertem Kalium in 10 ml Äther geschüttelt. Die Blaufärbung trat erst nach einigen Minuten ein, während eine rotviolette Farbe auch nach Stunden nicht eintrat.

Ergebnis: Kaliumgraphit reagiert schlagartig mit Benzophenon, während diese Reaktion mit Kalium etwas länger dauert.

Versuch 7

Zweck: Umsetzung von Kaliumgraphit und Kalium mit Triphenylchlormethan.

Durchführung: Ungefähr ein halbes Gramm Kalium wurde in trockenstes, über Natrium destilliertes und mit Stickstoff beladenes Xylol gegeben und annähernd die gleiche Menge am Hochvakuum destilliertes Triphenylchlormethan zugegeben. Unter Rühren wurde das Gemisch erhitzt. Bei $70-72^\circ C$ setzte eine Reaktion ein, die sich an der Rotfärbung des Gemisches zu erkennen gab.

Parallel dazu wurden 1.2770 g Kaliumgraphit in einem Schlenkrohr in ca. 10 ml Xylol aufgeschwemmt und mit 0.5230 g Triphenylchlormethan umgesetzt. Bereits bei $61-63^\circ C$ färbte sich das Gemisch blutrot. Es wurde nun das Xylol abgesaugt und wiederholt mit Xylol gewaschen, um das unumgesetzte

Triphenylchlormethan herauszulösen. Anschliessend wurde das ganze Produkt mit Äther extrahiert, dann der Äther abgedampft. Zurück blieben rote, sauerstoffempfindliche Kristalle von Triphenylmethylkalium.

144 mg dieser roten Kristalle wurden in Wasser gelöst, wobei deren Farbe verschwand, und mit 1/10n HCl titriert. Es wurde 5,01 ml HCl verbraucht. Das entspricht 19,7 mg Kalium. Nach der Theorie enthält diese Verbindung 19,6 mg Metall. Folglich sind die Kristalle einwandfrei Triphenylmethylchlorid.

Ergebnis: Selbst das sterisch derart gehemmte Triphenylchlormethan reagiert mit Kaliumgraphit. Anscheinend geschieht das noch leichter als eine Umsetzung mit Kaliummetall.

Versuch 8

Zweck: Umsetzung von Kaliumgraphit mit Cyclopentadien

Durchführung: Zur Gewinnung des Cyclopentadiens wurde das Dicyclopentadien einer Crackung unterworfen, indem es einige Zeit am Rückfluss mit Tetralin gekocht wurde. Dann konnte das gewünschte Produkt abdestilliert werden.

Das erhaltene Cyclopentadien wurde dann unter Kohlensäure-Methanolkühlung in eine Aufschwemmung des Kaliumgraphits in Äther getropft.

Es setzte sofort eine Reaktion unter Wasserstoffentwicklung und Farbänderung des Kaliumgraphits ein.

Das Graphit wurde abfiltriert und mit einer reichlichen Menge Äther nachgewaschen. Das als Salz des Cyclopentadiens in der Lösung vorhandene Kalium konnte mit Salzsäure titriert werden.

Einwaage KC_8	Verbr. 1/10n HCl	Kalium ber.	Kalium gef.
821,3 mg	55,90 ml	238 mg	218,2 mg
437,7 mg	324,5 ml	127 mg	126,7 mg

Ergebnis: Das Cyclopentadien reagiert sofort mit dem Kaliumgraphit zum Cyclopentadienylkalium.

Versuch 9

Zweck: Umsetzung von Kaliumgraphit mit Chlor.

Chlor und Stickstoff wurden durch zwei getrennte Blasenähler geleitet, wodurch annähernd ihr Mengenverhältnis zueinander bestimmt werden konnte. Diese Blasenähler waren mit 80% Phosphorsäure gefüllt, praktisch die einzige Flüssigkeit, die keinen hohen Dampfdruck hat, deren Wasserdampfdruck noch unter dem des Calciumchlorids liegt, die ferner nicht mit dem Chlor reagiert und bei Verstäuben wieder restlos von den Trockentürmen aufgenommen wurde.

Zur Trocknung schloss sich dann eine Säule von 30 cm Länge und ca. 4 cm lichte Weite, gefüllt mit Phosphorpentoxid, an.

Dieses auf diese Weise getrocknete Gas wanderte nun in das Reaktionsgefäß

mit der gewogenen Menge Kaliumgraphit. Auf der Fritte im sauber getrockneten Reaktionsgefäß befand sich der Kaliumgraphit. Von unten her konnte der Chlorstrom durch die Fritte dringen und gleichmässig durch die Kaliverbindung dringen.



Sobald das Chlor an den Kaligraphit kam, entstand eine ausserordentliche Wärmeentwicklung, die bei manchen der Versuche zum Aufglühen führte.

Das Chlor-Stickstoff-Gemisch wurde so lange durch das Kaligraphit geleitet, bis sich das Gefäß von selbst wieder auf Normaltemperatur abgekühlt hatte.

Bei allen diesen Umsetzungen, und selbst wenn das Chlor stark durch Stickstoff verdünnt war, wurde ein Produkt erhalten, welches keine Reaktion mehr mit Wasser zeigte, anscheinend also weitgehend zu Kaliumchlorid und Graphit umgesetzt war.

Der Graphit wurde nun mit Wasser gekocht, dann abfiltriert und mehrmals mit heissem Wasser gewaschen.

Das Chlorid im Waschwasser wurde als Silberchlorid gefällt und gravimetrisch bestimmt.

Gasgemisch	Einwaage KC_8	Auswaage $AgCl$	% Kalium umg.
2/3 Cl	718.2 mg	735.0 mg	96.7
	312.1 mg	313.5 mg	94.8
	437.8 mg	441.0 mg	96.3
1/2 Cl	212.0 mg	218.2 mg	97.1
	321.9 mg	324.5 mg	95.2
	176.7 mg	178.9 mg	95.6
1/10 Cl	289.4 mg	286.1 mg	93.3
	549.8 mg	555.0 mg	95.8

Aus den oben angegebenen Analysen geht hervor, dass alles Kalium sich zu Chlorid umgesetzt hat. Geringe Mengen des Kaliumchlorids sind nicht zu fassen, weil sie im Graphit eingeschlossen bleiben.

Der abfiltrierte Graphit wurde im Hochvakuum getrocknet und dabei erhitzt. Nach einigen Stunden wurde der Graphit gewogen und durch einen Wurzschmitt-Aufschluss zerstört. Das in der Lösung vorhandene Chlorid wurde nun ebenfalls gravimetrisch bestimmt.

Einwaage C	Auswaage $AgCl$	% Cl
317.0 mg	89.6 mg	7.0
300.1 mg	148.0 mg	12.4
498.3 mg	262.5 mg	13.1
215.6 mg	46.0 mg	5.3

Die gefundenen Mengen an Chlorid stammen nicht ausschliesslich vom nicht ausgewaschenen Kaliumchlorid, sondern sind anderer Herkunft. Es wurden durchschnittlich 4,5% Kalium entsprechend 5% Chlorid zu wenig gefunden. Im Graphit aber wurden 9,45% Chlor gefunden.

Ergebnis: Kaliumgraphit reagiert leicht und unter starker Wärmeentwicklung selbst mit geringen Mengen Chlor. Es bildet sich quantitativ Kaliumchlorid. Nach Auswaschen des Graphits und Erhitzen am Vakuum ist stets noch Chlor zu finden, das nicht an Kalium gebunden sein kann.

Versuch 10

Zweck: Umsetzung von Brom mit Kaliumgraphit

Durchführung: Brom wurde in einer Falle mit Calciumchlorid vorgetrocknet. Der Stickstoffstrom, dessen Geschwindigkeit durch einen Blasenähler, gefüllt mit 80% Phosphorsäure, geregelt wurde, nahm etwas vom Dampf des Broms aus der Falle mit und führte diesen durch den beim vorhergehenden Versuch beschriebenen Trockenturm. Von dort aus strömte das Gasgemisch durch die ebenfalls dort beschriebene Apparatur, beschickt mit einer gewogenen Menge Kalium. Wie beim Chlor wurde auch beim Brom sofort eine intensive Reaktion beobachtet, wobei der Kaligraphit aufglühte.

Es wurde noch länger Bromgas und Stickstoff durchgeleitet, bis sich das Produkt wieder auf Raumtemperatur abgekühlt hatte und sich so das Ende der Reaktion zu erkennen gab.

Nun wurde das Gefäß für kurze Zeit evakuiert und erwärmt, damit sich die grössten Mengen an Brom entfernen könnten. Anschliessend wurde das Produkt mit Wasser herausgespült, wobei der Kaligraphit keine Reaktion mit Wasser mehr zeigte, und 10 Minuten gekocht. Der Graphit wurde nun abfiltriert und das in der Lösung enthaltene Bromid gravimetrisch als Silberbromid bestimmt.

Einwaage KC_8	Auswaage $AgBr$	% Kalium umges.
227.4 mg	296.7 mg	93.7
517.8 mg	698.0 mg	97.2
117.7 mg	155.1 mg	96.3
303.1 mg	403.0 mg	95.6

Der Graphit wurde in einem Gefäß am Hochvakuum auf dem Wasserbad mehrere Stunden erhitzt, damit die Feuchtigkeit und eventuell noch anhaftendes Brom entfernt würden. Anschliessend wurde der Graphit gewogen und durch einen Wurzschmitt-Aufschluss oxydiert. Die wässrige Lösung der aufgeschlossenen Substanz enthielt Bromid, welches gravimetrisch als Silberbromid bestimmt wurde.

Einwaage C	Auswaage AgBr	% Brom.
170.3 mg	55.8 mg	14.0
382.7 mg	111.8 mg	12.4
86.2 mg	--	--
228.8 mg	79.6 mg	14.8

Die Umsetzung des Kaliums im Kaliumgraphit zum Bromid ging quantitativ vonstatten. Gefunden wurden in der wässrigen Lösung 95.4% des zu erwartenden Kaliums als Bromid, als Durchschnittswert aus den angegebenen Analysen. Dies entspricht einem durchschnittlichen Fehlen von 9.2% Brom. Im Graphit wurde aber 13.7% Brom als Mittelwert der obigen Bestimmungen gefunden.

Ergebnis: Der Kaligraphit reagiert heftig mit Bromdampf. Es entstehen dabei Kaliumbromid und Graphit. Das Kaliumbromid bleibt auch nach Auswaschen des Graphits zum geringen Teil in diesem eingeschlossen. Der Graphit schliesst ausserdem noch mehrere Prozent Brom ein. Ob hier eine Bindung vorliegt oder eine Adsorption, ist auf einfache Weise nicht zu entscheiden.

Versuch 11

Zweck: Umsetzung von Kaliumgraphit C_8K mit Wasserstoff.

Durchführung: Da der in Stahlflaschen erhältliche Wasserstoff noch beträchtliche Mengen Sauerstoff, nämlich 0.1% ¹⁾, enthält, musste das Gas erst gereinigt werden. Zu diesem Zweck wurde das Gas, so, wie es zur Reinigung des Stickstoffs geschieht, erst durch einen auf ca. 180°C aufgeheizten Turm mit aktivem Kupfer, dann durch eine frisch bereitete Lösung von Chrom-II-chlorid geleitet. Letztere stellt man sich aus Chrom-III-chlorid her, welches in konzentrierter Salzsäure gelöst wurde und in einem Scheidetrichter mit langem Rohr mit Zinkgranalien reduziert wurde. Der sich entwickelnde Wasserstoff schützt hierbei das sich bildende Chrom-II-chlorid vor Sauerstoffeinwirkung.

Anschliessend wurde der Wasserstoff durch Kalilauge, Schwefelsäure, Kaliumhydroxid und Phosphorpentoxid geleitet. Zum Schluss wanderte das Gas durch mit flüssiger Luft gekühlten Blaugel. So war mit Sicherheit der Wasserstoff sauerstoff- und wasserfrei.

Nun wurden gewogene Mengen des Kaliumgraphits C_8K in ein Schlenkrohr gefüllt, welches mit einem grösseren Kolben verbunden war, der als Vorratsgefäß für den Wasserstoff dienen sollte. Angeschlossen war ferner ein Quecksilbermanometer. Dieses ganze System konnte durch einen Hahn geschlossen werden und dadurch ein eventueller Druckabfall während einer Reaktion gemessen werden. Der Luftinhalt dieser Apparatur war vorher annähernd zu 357 ml bestimmt worden, indem die Apparatur leer und mit Wasser gefüllt gewogen worden war. Da es sich um die ersten Versuche handelte und die Apparatur vieles zu wünschen übrig liess, konnte von einer genaueren Messung abgesehen werden.

Es wurde die mit dem Alkaligraphit beschickte Apparatur evakuiert und anschliessend mit Wasserstoff gefüllt, so dass immer ein Überdruck von 27 Millimetern Quecksilbersäule herrschte, wenn der Behälter mit Kaliumgraphit auf $100^{\circ}C$ geheizt wurde.

Bald zeigte sich ein Abfall des Überdrucks und der Kaliumgraphit veränderte seine Farbe und wurde schwarz. Nach ungefähr 12 Stunden veränderte sich der Manometerstand gewöhnlich nicht mehr. Erhitzte man die Probe noch länger bei dieser Temperatur, so zeigte sich nach 10 Tagen ein weisser Beschlag, der mit Wasser schäumte und wahrscheinlich Kaliumhydrid war.

Der schwarze Körper wurde mit 50proz. Kalilauge behandelt und das entstehende Gas in einer Gasbürette aufgefangen.

Einwaage KC_8	gefund. Gasmenge auf normal red.	entspr. % K als KH
513.8 mg	96.41 ml	+12.0
768.0 mg	123.3 ml	- 3.2

Ergebnis: Anscheinend reagieren Kaliumgraphit und Wasserstoff miteinander. Dafür sprechen die Farbänderung der Verbindung und der Verbrauch an Wasserstoff. Die Analysenmethode aber bewährt sich nicht, dies zeigen die erhaltenen Wasserstoffwerte. Ursache hierfür ist wohl eine Absorption des Gases im Graphit.

Eine weitere Untersuchung dieser Umsetzung erübrigt sich, nachdem die umfassende Arbeit von A. HEROLD und D. SAEHR erschienen ist. Diese stellten eine Reaktion fest und bestimmten, da diese Reaktion umkehrbar ist,

die Dampfdruckkurve der Verbindungsbildung und die der Zersetzung bei 200°C. Hierbei erhielten sie scharfe Knicke dieser Kurven bei einer Zusammensetzung des Produkts $C_{32}K_4H_3$, wenn also 0.75 Atome Wasserstoff pro Atom Kalium aufgenommen worden waren.

Versuch 12

Zweck: Umsetzung von Kaliumgraphit mit Dischwefeldichlorid in Äther

Durchführung: In völlig trockenem und sauerstofffreiem Äther wurde Kaliumgraphit aufgeschwemmt und vorsichtig so viel einer Lösung von frisch destilliertem Dischwefeldichlorid in trockenem Äther zugetropft, dass gerade jedes Chloridatom durch ein Kaliumatom gebunden werden konnte. Die Lösung des Schwefelchlorids in Äther wurde jeweils frisch bereitet aus 2 ml der Verbindung ($d = 1.71$) und 40 ml Lösungsmittel. Zur qualitativen Auswertung des Versuchs wurde nach einem Vorversuch ein Ansatz von 4.5 g Kaliumgraphit mit einer Kaliummenge von 1.22 g und 26 ml des S_2Cl_2 -Lösung entsprechend einer Menge von 2.25 g S_2Cl_2 umgesetzt.

Es trat Erwärmung auf und das Kaliumgraphit veränderte seine Farbe. In manchen Versuchen dieser Art mit kaum anderen Mengenverhältnissen von Kaliumgraphit und Dischwefeldichlorid und mit gleichen Versuchsbedingungen trat sehr heftige Reaktion ein. Stets wurde noch längere Zeit gerührt, um einen möglichst vollständigen Umsatz zu erreichen. Der Äther wurde nun abgezogen und das Produkt am Hochvakuum auf dem Wasserbad erwärmt. Nach zwei bis drei Stunden wurde etwas stärker erhitzt und es destillierte aus dem Produkt eine gelbliche Substanz heraus, die an kälteren Teilen des Reaktionsgefäßes sich niederschlug und dort fest wurde. Ein Wurzschmitt-Aufschluss dieses Stoffes ergab, dass es sich um Schwefel handelte. Es wurde hierbei nämlich nur Sulfat, nicht aber Chlorid gefunden. Der Schmelzpunkt des Stoffes war 109.5°C (nicht scharf).

Behandelt man das Produkt nach Abziehen des Äthers und des unumgesetzten Dischwefeldichlorids mit Wasser, so trat manchmal ein Aufschäumen ein, als Zeichen dafür, dass die Umsetzung nicht vollständig war.

In einigen Fällen wurde im vom Graphit getrennten Waschwasser nur Chlorid gefunden, welches rein weiss mit Silbernitrat ausfiel. In anderen Fällen wurde bei Versuchen mit ähnlichen Mengen Kaliumgraphit, Dischwefeldichlorid und Äther und denselben Versuchsbedingungen im Waschwasser Kaliumpolysulfid

gefunden. Bei Zugabe von Silbernitrat zur angesäuerten Lösung fiel ein dunkelbrauner Niederschlag von Silberchlorid und -sulfid aus. Zugabe von Bleiacetat zum Waschwasser führte zu einer voluminösen Fällung von rotem Bleisulfid bzw. Polysulfid.

Zur quantitativen Bestimmung der einzelnen Produkte wurde das gesamte Gemisch nach der Behandlung im Vakuum 10 Minuten gekocht und anschliessend der Graphit abfiltriert. Das Chlorid wurde nun gemeinsam mit dem Sulfid als Silbersalz gefällt und anschliessend der Sulfidwert, der noch aus der Methode des Schwefelabbaus erhalten werden konnte, abgezogen. Das Ansäuern des Waschwassers musste mit Essigsäure erfolgen und die Fällung schnell durchgeführt werden, damit die Polysulfide nicht zerfallen. Eine Oxydation mit H_2O_2 gelang bei den Polysulfiden nicht, es fiel stets Schwefel aus, der sich nicht weiter oxydieren liess.

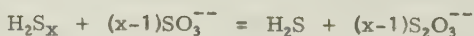
Die Polysulfide wurden folgendermassen bestimmt:

Zu 30 ml Na_2SO_3 -Lösung (4 g in 100 ml H_2O) gibt man 20 ml der Waschflüssigkeit und schüttelt gut durch.

Nach 10-15 Minuten gibt man etwa 0.5 g $CdCO_3$ hinzu und schüttelt wieder. Nach weiteren 10-15 Minuten wird der Niederschlag abfiltriert, zu schwefelsaurer eingestellter Jodlösung gegeben, und wenn sich alles Carbonat gelöst hat, die Jodlösung mit Thiosulfat zurücktitriert.

Die Lösung wird in dieser Zeit nach Zugabe von 10 ml 35proz. Formalinlösung zur Bindung des überschüssigen Sulfits mit Jod titriert.

Die Polysulfide werden bei dieser Methode nach folgender Gleichung abgebaut:



Die Kettenlänge des Sulfids berechnet sich nach folgender Formel:

$$x = 2 \cdot \frac{\text{Verbr. ml J für } S_2O_3^{--}}{\text{Verbr. ml J für } H_2S} + 1$$

Einwaage KC_8	Chlorid mg	Sulfid mg	Kettenlänge	Ber. Chlorid mg
736.5	87.3	-	-	193.5
622.4	92.8	-	-	163.7
641.0	84.3	21.6	2.69	168.8

Zur Bestimmung des elementaren Schwefels wurde der feste, ausgekochte und gewaschene Rückstand mit ca. 20 ml Chloroform behandelt und anschließend 30 ml der 4proz. Natriumsulfidlösung zugegeben. Durch Zusatz von ca. 100 ml Äthanol werden darauf beide Phasen homogenisiert. Nun wurden 10 ml einer 35proz. Formalinlösung zugegeben und mit Jodlösung titriert. Bei der Verwendung von Stärke als Indikator muss die Lösung vorher mit 500 ml Wasser verdünnt werden, weil sonst keine Blaufärbung eintritt.

Einwaage C_8K	Schwefelmenge entspr. Cl-Verbr.	Schwefelmenge gefunden
736.5	78.7	36.5
622.4	83.7	52.0
641.0	76.0-21.6 mg	28.3

Ergebnis: Kaliumgraphit in Äther reagiert mit unterschiedlicher Heftigkeit mit Dischwefeldichlorid. Eine quantitative Umsetzung konnte nicht beobachtet werden. Die Bestimmung der entstandenen Produkte ist quantitativ nicht möglich, wie besonders deutlich aus der Schwefelbestimmung hervorgeht. Dieser ist zum Teil im Graphit eingeschlossen, kann nicht durch das Chloroform gelöst werden und entgeht so einer genauen Bestimmung.

Auffallend ist, dass sich in einem Teil der Versuche Sulfide gebildet haben.

Versuch 13

Zweck: Umsetzung von Kaliumgraphit mit Dischwefeldichlorid lösungsmittelfrei

Durchführung: Im Hochvakuum wurden auf Kaliumgraphit C_8K entsprechende Mengen Dischwefeldichlorid aufkondensiert. Es trat nur langsam eine Umsetzung unter Farbänderung ein. Trotz Erwärmen des Gemisches und intensivem Rühren mehrere Stunden (5-6h) hindurch, konnten noch immer rote Kaliumgraphitkristalle beobachtet werden. Eine vollständige Umsetzung hatte augenscheinlich nicht stattgefunden. Die Aufarbeitung erfolgte wie im vorhergehenden Versuch. Es wurde bei den Analysen stets Sulfid gefunden.

Einw. KC_8	Ber. Cl-Menge mg	Gef. Cl-Menge mg	Sulfid mg	Kettenlänge
316.2	83.1	9.2	5.8	1.84
316.1	83.1	17.1	1.7	3.3
927.0	243.6	50.1	13.0	2.27

Die Bestimmung des elementaren Schwefels wurde nicht mehr durchgeführt.

Ergebnis: Auch ohne Lösungsmittel reagiert Kaliumgraphit mit Dischwefeldichlorid. Allerdings ist die Umsetzung keineswegs quantitativ.

Versuch 14

Zweck: Umsetzung von Natriummetallpulver in siedendem Xylol mit Dischwefeldichlorid

Durchführung: Natriummetall wurde in scharf getrocknetem Xylol geschmolzen und darauf mit einem hochtourigen Rührer mit 24000 Umdrehungen/min. zu feinstem Staub zerteilt. Nun wurde Dischwefeldichlorid im Überschuss zugegetropft und das Gemisch mit einem einfachen Rührer während des Siedens des Xylols mehrere Stunden erhitzt.

Es wurde keine Reaktion beobachtet. Lediglich oberflächlich bildete sich auf dem Metall anscheinend eine graue Schicht von Natriumchlorid.

Das Xylol wurde anschliessend vom Metall abgegossen und destilliert. Es blieben geringe Reste eines teerigen Rückstandes, von dem bei 230-250°C im Wasserstrahlvakuum ein wiederlich riechendes Öl abdestillierte. Dieses Öl enthielt, wie ein Peroxidaufschluss zeigte, Schwefel, aber kein Chlor. Ferner brannte das Öl mit einer stark russenden Flamme. Es handelte sich folglich um eine organische Verbindung.

Ergebnis: Geschmolzenes Natrium in Xylol reagiert nicht mit der Schwefelverbindung. Das Xylol dagegen reagiert mit dieser Verbindung teilweise.

Versuch 15

Zweck: Umsetzung von Kalium mit Dischwefeldichlorid in Xylol.

Durchführung: 1.4 g Kalium wurde mit 2.4 g Schwefelchlorid auf ca. 100°C erhitzt. Nach längerer Zeit trat plötzlich heftige Reaktion ein, wobei das Xylol zersetzt wurde und als Russ sich an Glas niederschlug.

Ergebnis: Unter ungünstigen Umständen kann Kalium mit Dischwefeldichlorid explosionsartig reagieren. Eine Untersuchung der Produkte interessierte nicht, weil sie keine Aufklärung der Reaktion des Kaligraphits gebracht haben würde.

Versuch 16

Zweck: Umsetzung von metallischem Kalium mit Dischwefeldichlorid in Tetrahydrofuran unter möglichst schonenden Bedingungen

Durchführung: Tetrahydrofuran wurde in der Umlaufapparatur mit Kalium gekocht und so getrocknet. Dabei tritt in kleinem Mass Verharzung des Lösungsmittels durch Esterspaltung ein. Frisch destilliertes, sauerstofffreies Tetrahydrofuran wurde mit ungefähr 10 g metallischem Kalium erhitzt und nach dem Schmelzen des Metalls dieses durch heftiges Rühren fein zerteilt. Nun wurde eine entsprechende Menge Dischwefeldichlorid zugetropft. Bald änderte sich die Farbe des Gemisches von gelb nach grün, dann nach blau und wurde schliesslich wieder grün und gelb. Die Blaufärbung war durch einen Niederschlag von Kaliumchlorid mit Einschluss von Kalium verursacht, dessen Farbe am Ende der Reaktion rein gelb war. Die Reaktion dauerte 5-8 Stunden. Die Lösung wurde nun vom Niederschlag abgehebert, dieser mehrmals mit Tetrahydrofuran gewaschen und in gleicher Weise wieder von der Waschflüssigkeit getrennt.

Qualitative Untersuchung der Produkte:

Das Tetrahydrofuran wurde nun abdestilliert und es blieb eine geringe Menge eines Öls zurück, welches den intensiven Geruch des Dischwefeldichlorids aufwies und ebenfalls destilliert wurde. Es blieb ein dunkler Rückstand zurück, der in Schwefelkohlenstoff umkristallisiert wurde und sich bei der quantitativen Bestimmung als Schwefel erwies:

Einwaage: 78.4 mg; BaSO₄: 564.0 mg; % Schwefel: 97.6.

Das Öl wurde durch einen Wurzschnitt-Aufschluss in wasserlösliche Form gebracht und eine Chlorid- und Sulfatbestimmung durchgeführt, wobei aus einer S₂Cl₂-Einwaage beide Bestimmungen durchgeführt wurden.

Einwaage	BaSO ₄	% S theor.	% S gef.	AgCl	% Cl theor.	% Cl gef.
2.45,0 mg	136.8 mg	47.5	41.5	83.7 mg	52.5	46.2

Das Molverhältnis von Chlor zu Schwefel, welches sich aus diesen Analysen berechnet, beträgt 1:0.986. Der Siedepunkt des Öls beträgt 134.3°C/748.5mm Hg. Es handelt sich also, da das Chlor-Schwefelverhältnis praktisch 1:1 ist und der Siedepunkt von Dischwefeldichlorid 137.1°C beträgt, bei diesem Öl um das in

die Reaktion eingesetzte, unumgesetzte Schwefelchlorid.

Der in Tetrahydrofuran unlösliche Niederschlag wurde in einer Soxhletapparatur mit Schwefelkohlenstoff behandelt, wobei ein gelber Körper extrahiert wurde. Diese Substanz wurde mehrfach in Schwefelkohlenstoff umkristallisiert und dann durch einen Wurzschmitt-Aufschluss oxydiert und in eine lösliche Form gebracht. Das in der wässrigen Lösung des Aufschlusses enthaltene Sulfat wurde mit Bariumchlorid bestimmt. Nach viermaligem Umkristallisieren wurden folgende Werte erhalten:

Einwaage: 163.8 mg; BaSO_4 : 1182.0 mg; Gehalt Schwefel: 98.86 %

Es handelte sich bei diesem Stoff also um reinen Schwefel. Chlorid konnte im Aufschluss nicht nachgewiesen werden.

Der Rückstand in der Papierhülse, der in Schwefelkohlenstoff unlöslich war, war praktisch vollkommen in Wasser löslich. Nur geringe Reste eines Harzes mussten abfiltriert werden. Die wässrige Lösung war alkalisch und zeigte beim Ansäuern eine intensive Trübung. Bei Zugabe von Bleiacetat fiel ein tieferoter Niederschlag von Bleipolysulfid aus. Ausserdem wurde in der Lösung noch Kaliumchlorid gefunden.

Ergebnis: In Tetrahydrofuran setzt sich Kalium mit Dischwefeldichlorid um, wobei sich Schwefel bildet, der sich zum Teil gelöst im Tetrahydrofuran vorfindet, zum Teil aber erst aus dem Niederschlag von Kaliumchlorid und Kaliumsulfid mit Schwefelkohlenstoff gelöst werden muss.

Quantitative Auswertung: Da sich im Tetrahydrofuran nur unumgesetztes Dischwefeldichlorid befand, wurde das Lösungsmittel gemeinsam mit der Schwefelverbindung abdestilliert und im Vakuum abgezogen. Im trockenen Rückstand mussten sich Kaliumchlorid und -Polysulfid, ausserdem elementarer Schwefel befinden.

Der Schwefelwert konnte bestimmt werden, indem man nach einem Wurzschmitt-Aufschluss den gesamten Schwefel bestimmte und davon die Schwefelmenge abzog, die als Sulfid gebunden im Reaktionsprodukt sich befunden hatte. Nach der Aufschliessung des Schwefels und dessen Bestimmung als Bariumsulfat konnte aus der gleichen aufgeschlossenen Probe eine Chloridbestimmung durchgeführt werden. Das Chlorid wurde mit Silbernitrat ausgefällt und als AgCl gewogen.

Zur Bestimmung des Polysulfids wurde der Schwefel aus dem Reaktionsprodukt extrahiert, bis dieses vollständig in Wasser gelöst werden konnte, wie eine

entnommene Probe zeigte, dann das Reaktionsprodukt in der Wurzschmitt-Bombe oxydiert und eine Sulfatbestimmung gemacht. Da sich im Wasser stets noch etwas Harz aus der Ätherspaltung befand, welches einen Jodverbrauch zeigte, konnte nicht mit Jod titriert werden. Es mussten die Polysulfide durch eine Verdrängungstiteration mit der stärkeren Salzsäure bestimmt werden.

Zum Schluss wurde das Kalium als Sulfat bestimmt, nachdem das Umsetzungsprodukt mehrmals mit konzentrierter Schwefelsäure und zum Schluss mit Ammonkarbonat abgeraucht worden war.

Die gefundenen Werte der einzelnen Umsetzungen:

1. Umsetzung: Eingesetzt wurden 7.3 g Kalium und 12.7 g Dischwefeldichlorid in 250 ml Tetrahydrofuran.

Schwefel elementar: 26.0% = 5.0 g

Einw.: 347.3 mg BaSO₄: 742.1 mg, S = 29.3%

Chlor: 32.7% = 6.3 g

Einw.: 347.3 mg AgCl: 458.0 mg

Schwefel als Sulfid: 3.3% = 0.64 g

Einw.: 947.9 mg; BaSO₄: 265.0 mg
835.4 mg; 287.5 mg % S = 4.3

Kalium titriert 1.7% = 0.33 g

Einw.: 2.5591 g; Verbr. 0.1n HCl: 15.75 ml
2.2417 g; 14.44 ml 2.3% K

Kalium insgesamt: 38.0% = 7.3 g

Einw.: 342.1 mg; K₂SO₄: 290.2 mg
415.8 mg; 350.9 mg

Die Summe dieser Werte ist: 100.0% = 19.24 g

Das Verhältnis von Gesamtschwefel zu Chlor ist 1 : 1.02

2. Umsetzung: Eingesetzt wurden 9.8 g Kalium und 17.3 g Dischwefeldichlorid in ca. 250 ml Tetrahydrofuran.

Schwefel elementar: 25.4% = 6.8 g

Einw.: 212.9 mg; BaSO₄: 455.1 mg S = 28.4%

Chlor 33.0% = 8.95 g

Einw.: 212.9 mg; AgCl: 283.2 mg

Sulfidschwefel: 3.5% = 0.95 g

Einw.: 417.1 mg; BaSO₄: 142.0 mg; S = 4.68%

Kalium titriert: 1.8% = 0.49 g

Einw.: 2.1143 g; Verbr. 0.1n HCl: 13.09 ml; K = 2.4%

Kalium insgesamt: 37.6% = 10.2 g

Einw.: 218.0 mg; K₂SO₄: 182.5 mg

Die Summe aller Werte ist: 98.5% und 26.90 g

Der Gesamtschwefelwert verhält sich zum Chlorwert wie 0.95 : 1

Ergebnis der Analysen: Die quantitativen Analysen dieser Reaktion zeigen, dass nur die beschriebenen Produkte, nämlich Kaliumchlorid, Kaliumsulfid und Schwefel gebildet werden. Bei gleichen Bedingungen stimmen die Analysenergebnisse der Reaktion schön überein. Die Schwefelkette des Polysulfids berechnet sich aus dem titrierten Kaliumwert und dem Sulfidschwefelwert in beiden Umsetzungen zu K₂S_{4.3}.

Versuch 17

Zweck: Umsetzung von Kaliumgraphit mit Thionylchlorid in Äther

Durchführung: In eine ätherische Aufschwemmung von Kaligraphit wurde so viel frisch unter Stickstoff destilliertes Thionylchlorid getropft, dass jedes Chloratom des Thionylchlorids durch ein Kaliumatom gebunden werden konnte. Es trat sofort Reaktion ein, wobei der Äther zu sieden begann, und sich der Kaligraphit schwarz färbte. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Gemisch noch zwei Stunden weiter gerührt, damit eine möglichst quantitative Umsetzung erreicht wurde.

Anschliessend wurde der Äther im Vakuum abgezogen, wobei noch eine beträchtliche Menge Thonylchlorid überging. Identifiziert wurde es durch seinen Geruch und seinen Siedepunkt von 72°C/727 mm Hg.

Qualitative Bestimmung der entstandenen Produkte

Nachdem diese beiden Stoffe durch dreistündiges Erhitzen des Produktes auf dem Wasserbad im Hochvakuum entfernt worden waren, wurde eine Probe etwas stärker erhitzt, um einen etwa destillierbaren oder sublimierbaren Stoff auf diese Weise zu finden. Dabei destillierte ein gelbes Produkt ab und schlug sich an kälteren Teilen der Glaswandung nieder. Eine Probe dieser Substanz schmolz bei 113°C und eine Schwefelbestimmung dieses Stoffes aus einem grösseren Ansatz wurde nach einem Wurzschmitt-Aufschluss durchgeführt und lieferte folgende Werte:

Einw. KC_8	Einw. $SOCl_2$	Gewonnene Subst. aus HV-Dest.	$BaSO_4$	%-Gehalt an S
2,9447 g 10 ml Äther	ca. 1.2 g	80.1 mg	578.0 mg	98.8

Es handelt sich also, wie diese Analyse zeigt, um elementaren Schwefel. Dieser Schwefel lässt sich zum Teil auch aus dem Reaktionsprodukt extrahieren. Eine Probe eines anderen Ansatzes wurde nämlich mit Schwefelkohlenstoff extrahiert, um zu prüfen, ob der Schwefel nicht etwa aus einem Zerfallsprodukt stammt.

Einw. KC_8	Einw. $SOCl_2$	Extrah. Schwefel	$BaSO_4$	%-Gehalt S
2,7438 g 10 ml Äther	ca. 1.2 g	62.3 mg	437.6 mg	96.4

Der bei dieser Hochvakuumbehandlung zurückbleibende Rückstand, der zum grössten Teil aus Graphit besteht, wurde mit Wasser ausgekocht und abfiltriert. Im Waschwasser konnte Kaliumchlorid und Kaliumsulfat neben grossen Mengen Kalilauge von unumgesetztem Kalium nachgewiesen werden.

Quantitative Bestimmungen der einzelnen Produkte

Die Bestimmung des elementaren Schwefels wurde, wie im Versuch 12 beschrieben, versucht. Sie führte aber, wie dort, zu uneinheitlichen Werten, die keine Aussagen erlauben, die darum hier auch nicht angeführt werden.

Die Menge des entstandenen Chlorids und Sulfats wurde nebeneinander aus dem Waschwasser des Produkts bestimmt. Das Chlorid wurde im schwach Salpetersaurem als Silberchlorid gefällt und ausgewogen, das Sulfat wurde als Bariumsalz gefällt und bestimmt.

Einw. KC_8	AgCl	BaSO ₄	Chlorid theor.	Chlorid gefunden	Schwefel als SO_4^{--}
417.6	194.6	51.0	110.0	48.2	7.0
321.6	126.1	34.1	84.5	31.3	4.6
500.9	205.8	56.0	132.7	52.1	7.5

Die Verhältnisse der gefundenen Chloridmengen zu den Schwefelmengen, als Sulfat gebunden, sind 6.2:1, 6.14:1 und 6.27:1.

Das Reaktionsprodukt wurde zur Bestimmung des gesamten Schwefels und des Chlorids sofort nach der Entfernung des Äthers nach Wurzschnitt aufgeschlossen, das Sulfat mit Bariumchlorid gefällt, das Chlorid mit Silbernitrat aus einer anderen Probe des gleichen Aufschlusses.

Einw. KC_8	AgCl	BaSO ₄	Chlor	Schwefel	Verhältnis Cl/S
662.5	231.0	243.1	56.8	33.3	2 : 1.3
521.7	180.8	134.2	44.9	18.43	2 : 0.91

Ergebnis: Kaliumgraphit reagiert mit Thionylchlorid. Diese Reaktion verläuft nicht vollständig, so dass immer noch unverbrauchtes Kalium zurückbleibt. Die gesamten Produkte befinden sich nach dem Abziehen des Äthers im Rückstand, wie das Verhältnis vom gesamten Schwefel zum Chlorid zeigt. Es wurden ferner als Reaktionsprodukte Schwefel und Sulfat gefunden. Das Verhältnis der gesamten umgesetzten Menge Schwefel zum Schwefel als Sulfat ist 3 : 1, oder zum Chlorid 6 : 1.

Ob noch andere Schwefelverbindungen vorhanden sind, konnte nicht festgestellt werden, möglich wäre aber nur, dass noch ein wasserunlösliches Produkt existiert. Darüber kann aber erst die Umsetzung des Kali-Metalls mit Thionylchlorid eine Aussage machen.

Versuch 18

Zweck: Umsetzung von Kaliummetall mit Thionylchlorid in Tetrahydrofuran

Durchführung: In einen Dreihalskolben, versehen mit einem Stickstoffhahn, Tropftrichter und Rückflusskühler, welcher verbunden war mit zwei Gefässen, eins gefüllt mit verdünnter Natronlauge, eines zum Blasen zählen mit Petroläther, wurde unter Luftausschluss bestens getrocknetes und sauerstoff-freies Tetrahydrofuran gefüllt. Nun wurden ungefähr 10 g Kalium gewogen und dazugegeben und jeweils so viel Thionylchlorid, dass jedes Chloratom gerade von einem Kaliumatom gebunden werden konnte.

Sobald das Tetrahydrofuran zu kochen anfangt und das geschmolzene Kalium durch den Magnetrührer fein verteilt war, färbte sich die vorher gelbliche Lösung alsbald dunkelblau bis schwarz. Dabei fiel ein dunkler Niederschlag aus, der sich aber im Laufe der Umsetzung nach sechs bis acht Stunden zusammen mit dem ganzen Gemisch wieder aufhellte. Am Ende der Reaktion war kein Kalium mehr zu finden. Während der ganzen Zeit wurde keine Gasentwicklung beobachtet, denn vor dem Anheizen des Tetrahydrofurans und dem Beginn der Reaktion wurde der Stickstoffstrom abgeschaltet und während der ganzen Zeit der Umsetzung nicht wieder eingeschaltet. Jede Gasentwicklung hätte sich in der Falle mit Petroläther durch hindurchperlende Blasen zeigen müssen.

Da der Niederschlag sehr fein war, wurde das Tetrahydrofuran abdestilliert und zum Schluss im Vakuum abgezogen. Zurück blieb ein gelbes, etwas klebriges Pulver (Ursache für die Klebrigkeit ist eine geringe Verharzung des Äthers durch Spaltung mit Kalium).

Die qualitative Untersuchung des Reaktionsprodukts

In einer Soxhletapparatur wurde eine Probe der Substanz mit Schwefelkohlenstoff extrahiert. Dabei löste sich ein gelber Stoff, der mehrmals umkristallisiert wurde, wobei jedesmal nach einem Wurzschmitt-Aufschluss eine Sulfatbestimmung gemacht wurde.

Einwaage z. Aufschluss	BaSO ₄	% Schwefel	Umkrist.
46.3 mg	318.1	94.3	keinmal
59.0 mg	419.7	97.6	einmal
50.2 mg	361.6	98.8	zweimal
76.4 mg	552.4	99.1	dreimal
67.6 mg ⁺⁾	479.0 ⁺⁾	97.1 ⁺⁾	zweimal

⁺⁾ andere, erneute Umsetzung

Es handelt sich beim extrahierten Stoff also nach diesen Analysen um Schwefel. Der in Schwefelkohlenstoff unlösliche Rückstand löste sich praktisch vollkommen in Wasser. Lediglich geringe Mengen von Harz mussten abfiltriert werden.

Die wässrige Lösung zeigte keine Sulfidreaktion bei der Zugabe von Bleiacetat. Ebenso fiel auf Zugabe von Silbernitrat zur mit Salpetersäure angesäuerten Lösung nur weisses Silberchlorid aus. Die Lösung zeigte ferner keinen Verbrauch von Jod, folglich konnte sie kein Sulfid oder dergleichen reduzierenden Substanzen enthalten. Die quantitative Bestimmung der einzelnen Produkte: Wie die qualitativen Analysen ergaben, bestand das Gemisch aus drei Komponenten, nämlich aus Sulfat, aus Chlorid, aus Schwefel und aus Kalium, salzartig gebunden.

Das nach der Entfernung des Tetrahydrofurans zurückbleibende Produkt konnte sofort zur quantitativen Erfassung des gesamten Schwefels und des Chlorids herangezogen werden. Dazu wurde eine Probe dieses Gemisches in der Wurzschmitt-Bombe mit Natriumperoxid aufgeschlossen und oxydiert, anschliessend in Wasser gelöst. Der gesamte, auch gebundene Schwefel, der jetzt zum Sulfat oxydiert war, wurde mit Bariumchlorid in salzsaurer Lösung gefällt und als Bariumsulfat bestimmt.

Aus einer anderen Probe des selben Aufschlusses konnte auch das Chlorid in salpetersaurer Lösung mit Silbernitrat gefällt und als Silberchlorid gewogen werden.

Ebenfalls aus dem Gemisch der Reaktionsprodukte konnte das Kalium bestimmt werden. Dazu wurde eine gewogene Probe mit Schwefelsäure erhitzt und geglüht. Dies wurde mehrfach wiederholt und so die anderen Produkte vertrieben bzw. oxydiert. Anschliessend wurde das Kaliumsulfat mit Ammonchlorid geglüht und gewogen.

Die Sulfatbestimmung wurde auch direkt mit dem Gemisch der Reaktionsprodukte durchgeführt. Parallel dazu wurde in einem Fall diese Bestimmung auch aus einer Probe durchgeführt, bei der der Schwefel durch Schwefelkohlenstoff extrahiert war. Um für diese Bestimmung einen Vergleichswert zu haben, musste allerdings noch eine Chloridbestimmung aus derselben Probe gemacht werden. Um das Sulfat aus dem ursprünglichen Gemisch zu bestimmen, wurde dies mit 1/10n Natronlauge 15 Minuten gekocht. Stärkere Natronlauge kann nicht empfohlen werden, weil sonst der elementare Schwefel angegriffen wird, was bei dieser verdünnten Lauge nicht der Fall ist. Kocht man nämlich eine Probe des Reaktionsproduktes mit dieser Natronlauge, so kann anschließend kein Verbrauch von Jod festgestellt werden.

Nach dem Auskochen des Gemisches mit Natronlauge wird abfiltriert, mit Salzsäure angesäuert und das Sulfat mit Bariumchlorid gefällt.

Die Menge des elementaren Schwefels ergibt sich aus der Differenz von Gesamtschwefel und dem als Sulfat gebundenen Schwefel.

1. Ansatz: Einwaage 11,5 g Kalium, 17,4 g Thionylchlorid in 250 ml Tetrahydrofuran

Chlorid 32,94%

Einwaage 0,5825 g AgCl 0,7748 g Chlorid 32,90%

" 0,5680 g " 0,7583 g " 33,02%

" 0,4374 g " 0,5823 g " 32,89%

Gesamtschwefel 13,91%

Einwaage 0,5465 g BaSO₄ 0,5508 g Schwefel 13,85%

" 0,6856 g " 0,6950 g " 13,92%

" 0,7618 g " 0,7748 g " 13,97%

Sulfat 2,05% (wurde nicht mit NaOH gekocht)

Einwaage 1,6530 g BaSO₄ 0,2467 g 2,05%

Sulfat-S = 4,60%

Einwaage 0,3428 g BaSO₄ 0,1091 g Schwefel 4,37%

" 1,4265 g " 0,4808 g " 4,63%

" 0,9813 g " 0,3322 g " 4,65%

Kalium 38,8%

Einwaage	0,4940 g	K_2SO_4	426,6 mg	Kalium	39,0%
"	0,5945 g	"	470,0 mg	"	38,8%
"	0,4330 g	"	389,0 mg	"	38,62%

2. Ansatz: Einwaage 9,1 g Kalium und 13,7 g Thionylchlorid, 250 ml Tetrahydrofuran

Chlorid 32,85%

Einwaage	0,2893 g	AgCl	0,3845 g	Chlorid	32,9%
"	0,5372 g	"	0,7122 g	"	32,8%

Gesamtschwefel 13,1%

Einwaage	0,7257 g	$BaSO_4$	0,6940 g	Schwefel	13,1%
"	0,8330 g	"	0,7917 g	"	13,1%
"	1,0496 g	"	0,9946 g	"	13,0%

Sulfat-S = 3,3%

Einwaage	1,3631 g	$BaSO_4$	0,3052 g	Schwefel	3,1%
"	2,1254 g	"	0,4978 g	"	3,2%
"	1,9853 g	"	0,4952 g	"	3,4%

Kalium 38,6%

Einwaage	0,2109 g	K_2SO_4	0,1828 g	Kalium	38,6%
----------	----------	-----------	----------	--------	-------

3. Ansatz: Einwaage 10,3 g Kalium und 15,7 g Thionylchlorid in etwa 250 ml Tetrahydrofuran

Chlorid 33,2%

Einwaage	0,4930 g	AgCl	659,7 mg	Chlorid	33,1%
"	0,5540 g	"	751,6 mg	"	33,6%
"	0,5594 g	"	745,0 mg	"	32,9%

Gesamtschwefel 12,78%

Einwaage	1,0306 g	$BaSO_4$	959,2 mg	Schwefel	12,77%
"	0,8874 g	"	828,8 mg	"	12,79%

Sulfat-S = 4,3%

Einwaage	1,3912 g	$BaSO_4$	437,9 mg	Schwefel	4,5%
"	0,8673 g	"	243,7 mg	"	3,9%

Kalium 38.9%

Einwaage 0.4883 g K_2SO_4 419.9 mg Kalium 38.94%

" 0.4282 g " 378.9 mg " 38.80%

Das Molverhältnis von Chlorid zu Schwefel insgesamt beträgt beim
1. Ansatz 2.14 : 1, beim 2. Ansatz 2.25 : 1 beim 3. Ansatz 2.32 : 1.

Das Verhältnis von elementarem Schwefel zu dem Schwefel, der als Sulfat
gebunden ist, beträgt 1.98 : 1, 2.97 : 1 und 1.98 : 1.

Beim dritten Ansatz wurde eine Probe mit Schwefelkohlenstoff extrahiert und
dann aus dem festen Rückstand nach einem Wurzschmitt-Aufschluss Sulfat und
Chlorid bestimmt.

Einwaage für Chlorid 0.2645 g AgCl 0.3875 g Chlorid 30.3%

Einwaage für Sulfat 0.2645 g $BaSO_4$ 0.3624 g Schwefel 3.88%

Das Verhältnis von Chlorid zu Schwefel ist 7 : 1. Dieses Verhältnis findet man
auch bei einer nicht extrahierten Probe.

Ergebnis: Kalium reagiert mit Thionylchlorid in Tetrahydrofuran. Es entsteht
dabei, wie die qualitativen und quantitativen Analysen zeigen, nur Schwefel, Sul-
fat und Chlorid. Das Verhältnis von gesamtem Schwefel zu Chlorid ist, wie
gezeigt werden konnte, in jedem Versuch annähernd 1 : 2, also wie das Chlor-
und Schwefelverhältnis in Thionylchlorid. Das Verhältnis von gebundenem
Schwefel zu elementarem war in den meisten Fällen 1 : 2.

Versuch 19

Zweck: Umsetzung eines Überschusses von Kalium mit Thionylchlorid in
Tetrahydrofuran.

Durchführung: 8,9 g Kalium wurden mit 13,5 g Thionylchlorid in 250 ml Tetra-
hydrofuran umgesetzt. Bald nach dem Schmelzen des Kaliums trat Umsetzung
ein unter Farbänderung des Gemisches. Nach drei Stunden wurde die Reaktion
abgebrochen und das Tetrahydrofuran und das überschüssige Thionylchlorid
abdestilliert und im Vakuum abgezogen.

Beim Zusammenkratzen der trockenen Substanz trat eine heftige Explosion
ein. Die Durchführung einer Analyse war nicht mehr möglich.

Ergebnis: Setzt man einen Überschuss von Kalium in die Reaktion ein, so muss
dieses anschliessend zerstört werden, um eine Explosion zu vermeiden.

Wahrscheinlich reagiert das äusserst fein verteilte Kalium spontan bei Schlag mit Schwefel.

Versuch 20

Zweck: Umsetzung eines Überschusses von Kalium mit Thionylchlorid in Tetrahydrofuran.

Durchführung: 8.75 g Kalium und 13.2 g Thionylchlorid wurden in 250 ml Tetrahydrofuran umgesetzt. Die Reaktion wurde noch vor der vollständigen Umsetzung des Kaliums abgebrochen. Das Kalium wurde dann durch ein Gemisch von tertiärem Butanol und Methanol zerstört. Allerdings wurde gefunden, dass hierbei durch Reduktion Sulfide gebildet werden. Ausschütteln des Kaliummetalls mit Quecksilber war nicht möglich, weil trotz Erwärmen keine Amalgambildung zustande kam. Das Quecksilber konnte das Kalium nicht benetzen.

Ergebnis: Eine Trennung von überschüssigem Metall und Reaktionsprodukt war nicht möglich. Damit war keine Möglichkeit gegeben zu prüfen, ob der niedrige Sulfatwert im 18. Versuch, 2. Ansatz nicht etwa durch eine Reduktion des Sulfats durch das Kalium zustande kam.

Versuch 21

Zweck: Umsetzung von Kaliumgraphit mit Chlorsulfonsäuremethylester

Darstellung des Esters:

Man lässt Methylalkohol, welcher durch Magnesium absolutiert wurde, unter guter Kühlung in Sulfurylchlorid tropfen. Das Molverhältnis von Sulfurylchlorid zu zugetropftem Alkohol beträgt 1 : 1. Nun wird zwei- bis dreimal mit Eiswasser das Produkt gewaschen und anschliessend mit Phosphorpentoxid getrocknet. Zum Schluss wird im Wasserstrahlvakuum destilliert. Die Fraktion 33-35°C wird aufgefangen ³⁾.

Durchführung der Umsetzung: Auf 2.0360 g Kaliumgraphit, entsprechend einer Kaliummenge von ca. 600 mg, wurde im Ölpumpenvakuum 2 g Chlorsulfonsäuremethylester aufkondensiert. Diese Menge Ester war gerade so viel, dass auf jedes Kaliumatom des Kaligraphits ein Chloratom kam. Nachdem der grösste Teil des Esters aufgedampft war, ohne dass eine Reaktion eingetreten war, trat plötzlich eine Umsetzung unter Explosion ein. Einige der anorganischen

Produkte konnten analysiert werden und erwiesen sich als Kaliumsulfid, Kaliumsulfat und Kaliumthiosulfat.

Ergebnis: Ohne Verdünnung des Esters durch ein entsprechendes Lösungsmittel kann eine heftige Reaktion einsetzen, wobei aus den Produkten zu sehen ist, dass die verschiedensten Umsetzungen dabei stattgefunden haben.

Versuch 22

Zweck: Umsetzung von Kaliumgraphit KC_8 mit Chlorsulfonsäuremethylester in Benzol

Durchführung: Benzol wurde mit Benzophenon und Kalium unter Stickstoff gekocht, bis die Farbe des Ketyls auftritt und zeigt, dass kein Wasser mehr vorhanden ist (ca. 5 g Kalium, 2 g Benzophenon auf 2 l Benzol). Dieses Benzol wurde dann destilliert und zu 1.7420 g Kaliumgraphit gegeben. Zu dieser Aufschwemmung wurde dann die entsprechende Menge Chlorsulfonsäuremethylester getropft, nämlich 1.7 g. Eine Reaktion trat ein, jedoch erfolgte sie sehr langsam im Verlauf mehrerer Stunden. Durch Erwärmen konnte sie nicht besonders beschleunigt werden. Während der Reaktion machte sich der Geruch von Schwefeldioxid bemerkbar. Dass eine quantitative Umsetzung nicht stattgefunden hatte, zeigte sich bei der Beendigung der Umsetzung nach acht Stunden an der Farbe des Graphits, der noch rotes, unumgesetztes Kaliumgraphit aufwies.

Zur qualitativen Bestimmung wurde nun Benzol von den Festsubstanzen durch eine G2-Fritte abgetrennt. Es wurde im Vakuum abgezogen und ebenso der unverbrauchte Chlorsulfonsäuremethylester. Ein farbloses Öl blieb zurück mit einem Siedepunkt von $182^{\circ}C/721$ mm Hg. Der Brechungsindex betrug $1.3878_{20^{\circ}}$. Eine quantitative Analyse zur Identifizierung war wegen der geringen Menge des erhaltenen Öls nicht möglich. Doch lassen Brechungsindex und Siedepunkt erkennen, dass es sich um Dimethylsulfat handelt.

Unter den Festsubstanzen fanden sich Sulfat, welches durch Fällung mit Bariumchlorid nachgewiesen wurde und eine nicht identifizierbare Substanz, welche Jodlösung reduziert, beim Ansäuern nach Schwefeldioxid riecht und dabei Schwefel ausscheidet. Schliesslich fand sich noch Kaliumchlorid. Thiosulfat und Sulfid, die bei der spontanen Reaktion gefunden wurden, traten hier nicht auf.

Das als Gas entweichende Schwefeldioxid wurde bei einem anderen Versuch durch verdünnte Natronlauge geleitet, auf diese Weise gebunden und anschliessend mit Jodlösung nachgewiesen.

Ergebnis: Kaliumgraphit reagiert mit Chlorsulfonsäuremethylester in Benzol nicht vollständig. Es treten Schwefelsäuredimethylester, Sulfat, Schwefeldioxid, Chlorid und eine nicht identifizierte, Jod reduzierende Schwefelverbindung auf.

Versuch 23

Zweck: Umsetzung von Kaliumgraphit mit Chlorsulfonsäuremethylester in Äther

Durchführung: Eine Aufschwemmung von 2,142 g Kaliumgraphit in Äther wurde mit einer dem Kalium im Graphit an Molen entsprechenden Menge Ester gerührt. Die Umsetzung trat nur sehr langsam ein. Nach sechs Stunden wurde der Versuch abgebrochen und die gebildeten Substanzen untersucht. Diesmal wurde noch viel weniger Dimethylsulfat als im vorhergehenden Versuch gefunden, praktisch nur Spuren. Alle anderen Substanzen wurden in diesem Versuch wiedergefunden, nämlich die reduzierende Substanz und das entweichende Schwefeldioxid. Die Farbe der Aufschwemmung war noch kupferrot mit vereinzelt schwarzen Körnern.

Ergebnis: Der Versuch zeigt, dass die Reaktion durch Verwendung von polarem Lösungsmittel, nämlich von Äther, nicht wesentlich beschleunigt wird. Durch die zu geringe Umsetzung konnten wiederum nicht genügend Mengen der unbekannten Substanz erhalten werden um sie zu bestimmen.

Versuch 24

Zweck: Umsetzung von Kaliummetall mit Chlorsulfonsäuremethylester in Tetrahydrofuran

Durchführung: Ungefähr 2 g Kalium wurden in 150 ml trockenstem Tetrahydrofuran mit 6,5 g Chlorsulfonsäuremethylester bis zum Sieden des Lösungsmittels erwärmt. Dabei wurde heftig gerührt, um eine feine Verteilung des bei dieser Temperatur flüssigen Metalls zu erreichen. Nach mehreren Stunden war das Metall noch unverändert.

Ergebnis: Kaliummetall reagiert nicht mit Chlorsulfonsäuremethylester.

Versuch 25

Zweck: Umsetzung von 9, 10 Dinatrium-9, 10-Dihydroanthracen mit Chlorsulfonsäuremethylester in Äther

Darstellung der Natriumverbindung:

5 g Natrium wurden in Xylol zum Schmelzen gebracht und durch intensives Rühren, wie im Versuch 14 beschrieben, gepulvert. Nun wurde das Gemisch vorsichtig wieder gekühlt und darauf geachtet, dass das Metall nicht wieder sich zusammenballte. Dann wurde das Natrium mit einer G2-Fritte vorsichtig vom Xylol getrennt und im Vakuum getrocknet. Anschliessend wurde das Metall unter Stickstoff aufbewahrt. Diese 5 g Natrium wurden mit 38,7 g reinem Anthracen in 1 Liter trockenstem Äther (Trocknung und Beladung mit Stickstoff, wie im Versuch 5) gerührt. Dabei tritt in kürzester Frist eine intensive Blaufärbung auf. Zur Erreichung einer möglichst vollkommenen Umsetzung wurde noch vier Stunden weiter gerührt. Der Äther wurde nun abdestilliert und im Vakuum abgezogen, dann unumgesetztes Anthracen in einem Soxhletapparat mit Benzol herausgelöst. Die zurückbleibende schwarz-blaue Substanz brennt nach der Trocknung im Vakuum augenblicklich bei Zutritt von Luft. Diese Substanz enthält noch unumgesetztes Natrium.

Durchführung der Umsetzung mit dem Ester

Eine nicht genau abgewogene Menge, ca. 3 g der Natriumverbindung wurde in 100 ml Benzol suspendiert und langsam Chlorsulfonsäuremethylester zuge tropft. Dabei trat sofort starke Wärmeentwicklung auf, die das Benzol zum Sieden brachte. Es wurde so lange vom Ester zugetropft, bis die blaue Farbe der Natriumverbindung verschwunden war. Nun wurde das Benzol vom festen Körper abgetrennt und untersucht.

Qualitative Analyse

Das Benzol wurde im Vakuum abgezogen und zurück blieb eine gelbe Substanz. Diese hatte einen Schmelzpunkt von 212°C, enthielt nach einem Aufschluss mit Peroxid kein Sulfat und Chlorid und brannte mit russender Flamme. Es handelte sich folglich um Anthracen (Fp. 216°C).

Eine Probe der im Benzol unlöslichen Substanz wurde nach Wurzschnitt aufgeschlossen und eine quantitative Sulfat- und Chloridbestimmung gemacht. Hierdurch wurde die Menge des gesamten Schwefels und des Chlorids bestimmt.

Eine andere Probe der im Benzol unlöslichen Substanz wurde mit Wasser gekocht, vom im Wasser Unlöslichen abfiltriert und das enthaltene Sulfat mit Bariumchlorid gefällt. Beim Ansäuern dieser Probe zum Fällen des Sulfats trat eine Trübung auf und es entwickelte sich Schwefeldioxid, ausserdem wurden Jod, Kupfer und Silbersalze reduziert.

	Chlorid	Schwefel gef.	gesamt theor.	Schwefel als Sulfat
1. Umsetzung	9.4%	8.5%	8.58%	4.3%
2. Umsetzung	15.4%	13.3%	13.8%	6.7%

Ergebnis: 9, 10-Dinatrium-9, 10-Dihydroanthracen reagiert leicht mit Chlorsulfonsäuremethylester. Dabei treten, wie bei der Umsetzung von Kalium-graphit mit diesem Ester Sulfat, Chlorid und eine im Säuren zerfallende, Jod reduzierende Schwefelverbindung auf. Lediglich Dimethylsulfat konnte nicht gefunden werden. Wahrscheinlich ist dieses durch diese aktive Natrium-verbindung gespalten worden zu Sulfat und Natriummethyl.

Das Verhältnis von Sulfat zu Schwefel insgesamt beträgt nach den Analysen stets ungefähr 1 : 2.

Versuch 26

Zweck: Umsetzung von Chlorsulfonsäuremethylester mit der Natriumverbindung in Äther unter Kühlung.

Durchführung: Ungefähr 2 g der metallorganischen Verbindung wurden in ca. 10 ml Äther gegeben und mit einer Eis-Kochsalz-Mischung gekühlt. Dann wurde der Ester zugetropft. Hierbei wurde darauf geachtet, dass keine Erwärmung über 5°C eintrat. Die Umsetzung trat sofort ein und die Farbe der metallorganischen Substanz verschwand, nachdem die entsprechende Menge Ester zugetropft war. Die Aufarbeitung der Produkte geschah, wie im vorhergehenden Versuch beschrieben. Im abgetrennten Äther war wiederum nur Anthracen mit einem Schmelzpunkt von 213°C zu finden.

Chlorid	Gesamtschwefel gef. theor.		Schwefel als SO_4^{--}
9.8 %	8.6 %	8.9 %	4.5 %

Ergebnis: Setzt man 9,10-Dinatrium-9,10-Dihydro-Anthracen in Äther und bei tiefer Temperatur mit Chlorsulfonsäuremethylester um, so findet man nicht den nach einer Wurtz'schen Synthese zu erwartenden Ester, sondern Produkte einer Disproportionierung eines hypothetischen Dithionsäuredimethylesters.

Versuch 27

Zweck: Umsetzung der metallorganischen Verbindung mit trockenem Schwefeldioxid in Benzol

Durchführung: Ungefähr 2 g der metallorganischen Verbindung wurden in trockenstes Benzol (100 ml) gegeben und anschliessend wurde durch dieses Gemisch ein durch Calciumchlorid und Phosphorpentoxid getrockneter Schwefeldioxidstrom geblasen. Es trat sofort Erwärmung und Farbänderung von blau nach rot ein. Nun wurde das Benzol abgezogen und die trockene Substanz mehrere Tage im Soxhletgerät mit Benzol extrahiert. Die zurückbleibende Substanz war vollkommen wasserlöslich und zeigte die selben Eigenschaften wie die unbekannte Substanz in den letzten Versuchen. Jodlösung wurde reduziert. Beim Ansäuern entwickelte sich Schwefeldioxid und es fiel Schwefel aus. Da die Lösung des unbekannten Stoffes in diesem Versuch konzentrierter war, gelang es auch, mit dieser Lösung ammoniakalische Kupfersulfatlösung zu reduzieren, so dass sich metallisches Kupfer bildete. Aus ammoniakalischer Silberchloridlösung fiel metallisches Silber aus. Eine spezifische Reaktion von Dithioniten! Es wurde nun eine Probe der Substanz durch einen Peroxid-Aufschluss oxidiert und eine Sulfatbestimmung durchgeführt.

Schwefel gef.	Schwefel theor.
35.17%	36.7%
Einwaage: 0.2148 g	Auswaage BaSO ₄ : 550 mg

Ergebnis: Schwefeldioxid reagiert mit der natriumorganischen Substanz zu Natriumdithionit.

Versuch 28

Zweck: Reinigung des Graphits

Durchführung: Eine nicht gewogene Menge Graphit wurde in einen Platintiegel gegeben und fünfmal mit konzentrierter Flusssäure angeteigt und so lange erhitzt, bis diese völlig abgeraucht war. Anschliessend wurde der Graphit mit konzentrierter Salzsäure gekocht und dann abfiltriert. Es wurde so lange gewaschen, bis kein Eisen mehr im Filtrat nachweisbar war.

Ergebnis: Der unverbrennbare Rückstand des Graphits verringerte sich von 15,01% auf 4,32%.

Versuch 29

Zweck: Herstellung des Eisen(III)chlorid-Graphits

Durchführung: In ein Reagenzglas wurde ein Gemisch von 8 g FeCl_3 und 4 g gereinigtem Graphit gegeben und dieses zugeschmolzen. Anschliessend wurde das Glas etwas mit dem Bunsenbrenner erhitzt, so dass die Eisenverbindung sich noch gleichmässiger durch Sublimation verteilte. Darauf wurde das Gemisch zwei Tage im Trockenschrank auf etwas über 200°C erhitzt.

Nach dem Öffnen des Glases wurde die Substanz gründlich mit warmem Wasser ausgewaschen, bis kein Eisen mehr im Waschwasser nachweisbar war. Die Substanz wurde nun am Ölpumpenvakuum bei 100°C getrocknet.

Das auf diese Weise erhaltene Produkt war selbst im kochenden Wasser nicht mehr zu verändern, und beim sehr starken Erhitzen der trockenen Substanz sublimierte unhydrolysiertes Eisen(III)chlorid ab. Es trat dabei keine Volumenvergrösserung ein.

Zur Analyse dieser Verbindung wurde im Platintiegel eine gewogene Probe mit konzentrierter Schwefelsäure bis zur Trockne eingedampft, wobei sich das Eisen herauslöste. Dieses wurde nach dem Abfiltrieren des Graphits als Eisenhydroxid gefällt, gegläht und als Fe_2O_3 gewogen.

Einwaage $\text{FeCl}_3\text{-C}_x$: 248,4 mg Auswaage Fe_2O_3 : 58,6 mg 16,5% Fe

Daraus errechnet sich die Zusammensetzung der Eisenchlorid-Graphit-Verbindung zu einer Formel $\text{C}_{13}\text{,7FeCl}_3$.

Versuch 30

Zweck: Umsetzung von Eisen(III)chlorid-Graphit mit Natrium in flüssigem Ammoniak

Durchführung: Etwa 2 g des Eisen(III)chlorid-Graphits wurden mit der gleichen Menge Natrium in einen Kolben gefüllt, dessen Inhalt mit einem Magnetrührer gerührt werden konnte. Der Kolben wurde mittels eines Gemisches von Methanol und Trockeneis gekühlt und flüssiger Ammoniak eingetropf. Es zeigte sich in kurzer Zeit, dass der Graphit stark aufquoll und erst durch einen sehr grossen Überschuss von Ammoniak ein feuchter Brei von gelöstem Natrium und der Graphitverbindung sich bildete. Nun wurde fünf Stunden gerührt und anschliessend das nicht verbrauchte Natrium mit Methanol zerstört. Der Graphitbrei wurde nun mit Wasser gewaschen bis das Waschwasser keine Chloridreaktion mehr zeigte. Die Trocknung des Produkts erfolgte im Ölpumpenvakuum bei 100°C. Nach einer Trocknungsdauer von drei Stunden wurde die Substanz qualitativ und quantitativ untersucht.

Beim Erhitzen der Substanz wurde Ammoniak frei, der wohl komplex gebunden war. Dabei dehnte sich das voluminöse Produkt noch weiter aus und unter dem Mikroskop sah man, dass die einzelnen Graphitpartikel zieharmonikaförmig auseinandergegangen waren.

Selbst bei sehr starkem Erhitzen einer Probe bis zur Rotglut wurden nur Spuren von Eisen wieder frei.

Zur Bestimmung des spezifischen Widerstands wurden Proben von ursprünglichem Graphit, von Eisen(III)chlorid-Graphit, von der unbekannten Substanz und von der gleichen Substanz, die aber hoch erhitzt und deshalb ammoniakfrei war, in einer hydraulischen Presse mit 300 Atmosphären Druck verpresst. Die entstandenen Zylinder wurden durch Abfeilen in die Form kleiner Quader gebracht und mit Hilfe eines empfindlichen Ohmmeters vermessen.

Substanz	Höhe	Breite	Länge	Ohm	spez. Widerstand
Graphit	1.4 mm	5.1 mm	6.5 mm	0.33	0.036
FeCl ₃ -Graphit	nach Messung von RÜDORFF gleich dem Graphit 0.04				
Substanz aus der Reaktion	1.8 mm	4.2 mm	8.9 mm	0.38	0.032
Substanz erh.	0.6 mm	3.9 mm	8.3 mm	0.13	0.037

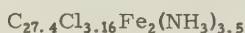
Der spezifische Widerstand hat sich also in der neuen Substanz gegenüber dem reinen Graphit nicht geändert. Die Messung des FeCl_3 -Graphits scheiterte daran, dass sich dieser Graphit nicht in eine Form bringen liess, deren Widerstand gross genug war, um noch mit dem Gerät messbar zu sein. Aus diesem Grund wurde der Wert, den RÜDORFF und SCHULZ gefunden hatten, angegeben. Bemerkenswert war, dass der reduzierte Eisengraphit in allen Fällen stark ferromagnetisch war und von einem Magneten angezogen wurde.

Zur quantitativen Analyse wurde die noch Ammoniak enthaltende Substanz in der Wurzschmittbombe aufgeschlossen und aus salpetersaurer Lösung Chlorid gravimetrisch bestimmt. Die Bestimmung des Eisens aus dem Wurzschmitt-Aufschluss ist nicht empfehlenswert, gravimetrisch ist sie unmöglich, da noch im Graphit enthaltenes Silikat mitfällt, titrimetrisch ist sie schwer, da in der Lösung noch Oxydationsmittel enthalten sind. Der Eisenwert ist ausserdem bekannt aus der Bestimmung des FeCl_3 -Graphits.

Versuch mit einem FeCl_3 -Graphit der Zusammensetzung $\text{FeCl}_3\text{C}_{13.7}$:

Bestimmung des Kohlenstoffgehalts durch Verbrennung	53.50%
Berechnung des entsprechenden Eisengehalts	18.2 %
Chlorid: Eingew. Menge 156.4 mg Auswaage AgCl : 87.1 mg	18.3 %
Ammoniak wurde durch Stickstoffanalyse bestimmt	9.7 %

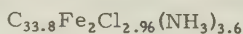
Die Zusammensetzung ist aus diesen Prozentzahlen berechnet zu



Versuch mit einem FeCl_3 -Graphit der Zusammensetzung $\text{FeCl}_3\text{-C}_{16.9}$:

Bestimmung des Kohlenstoffgehalts durch Verbrennung	59.2%
Berechnung des entsprechenden Eisengehalts	16.4%
Chlorid: Einwaage 191.2 mg Auswaage AgCl : 89.0 mg	15.3%
Ammoniak wurde durch Stickstoffanalyse bestimmt	9.0%

Die Zusammensetzung ist aus diesen Prozentzahlen berechnet zu



Ergebnis: Wie diese Versuche zeigen, werden jeweils nur die Hälfte der Eisenchloridmoleküle im Graphit reduziert, beziehungsweise die gesamte Eisenmenge zur Hälfte reduziert.

Versuch 31

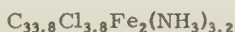
Zweck: Reduktion des FeCl_3 -Graphits bei höherer Temperatur als der des unter Normaldruck flüssigen Ammoniaks

Durchführung: Etwa 2 g Eisenchlorid-Graphit wurde mit einem grossen Überschuss von Natrium in ein Bombenrohr gefüllt und anschliessend Ammoniak aufkondensiert. Das Rohr wurde abgeschmolzen und zwei Tage bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Nach dem Öffnen der Ampulle wurde das Produkt, wie im Versuch vorherbeschrieben, behandelt. Die Analyse der Substanz ergab folgende Zusammensetzung:

Versuch mit FeCl_3 -Graphit der Zusammensetzung $\text{FeCl}_3\text{-C}_{16.9}$:

Bestimmung des Kohlenstoffgehalts durch Verbrennung	59.60%
Berechnung des entsprechenden Eisengehalts	16.45%
Chlorid: Einwaage 361.1 mg Auswaage 175.8 mg AgCl	16.00%
Ammoniak wurde durch Stickstoffanalyse bestimmt	7.99%

Die sich aus diesen Prozentzahlen berechnende Summenformel ist:



Ergebnis: Trotz Anwendung stärkerer Bedingungen bei der Reduktion wurde doch keine weitergehende Reduktion des Eisens erreicht.

Versuch 32

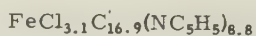
Zweck: Umsetzung von Eisenchlorid-Graphit in Pyridin mit Natrium

Durchführung: 4 g Eisen(III)chlorid-Graphit wurde mit etwa 4 g Natrium und 100 ml Pyridin am Rückfluss einen Tag gekocht. Anschliessend wurde unter Stickstoff das überschüssige Natrium mit Äthanol zerstört und das Produkt, wie in den vorhergehenden Versuchen beschrieben, aufgearbeitet. Die Analyse wurde ebenfalls in der selben Weise, wie vorher beschrieben, durchgeführt.

Eingesetzt wurde in die Reaktion eine Verbindung der Zusammensetzung $\text{FeCl}_3\text{-C}_{16.9}$.

Kohlenstoffgehalt, bestimmt durch Verbrennen (-Pyridin)	63.85%
Eisengehalt, berechnet	9.12%
Chlorid: Einwaage 312.2 mg Auswaage 164.9 mg AgCl	17.36%
Pyridin, aus Stickstoff- und Wasserstoffbestimmung	11.37%

Die Summenformel ergibt sich aus diesen Prozentzahlen zu



Ergebnis: Im Pyridin als Reaktionsmedium tritt unter den gegebenen Verhältnissen keine Reaktion ein. Der hohe Pyridingehalt beruht wohl auf der Unmöglichkeit, dieses wieder vom Graphit zu trennen.

D. ZUSAMMENFASSUNG

Der erste Teil vorliegender Arbeit galt der Untersuchung der chemischen Reaktionen von Kaliumgraphit mit organischen Reagenzien, sowie mit Chlor und Brom und mit Wasserstoff. Dabei zeigte sich, dass sich Kaliumgraphit mit organischen Verbindungen wie Alkoholen, selbst mit sterisch gehindertem Butylalkohol, mit Ketonen und Aldehyden, wie Aceton, Acetophenon und Benzophenon, sowie mit Cyclopentadien oder Triphenylchlormethan ebenso leicht wie Kaliummetall selbst umsetzt, wobei sich der Kaliumanteil der Verbindung wie elementares Kalium verhält. Es bilden sich die gleichen Verbindungen, wie sie auch bei der Umsetzung des Metalls selbst mit den entsprechenden Substanzen entstehen.

Die gesteigerte Reaktionsfähigkeit des Kaliumgraphits gegenüber der des metallischen Kaliums zeigt sich deutlich in der Umsetzung mit Halogenen und mit Wasserstoff. Die theoretische Entzündungstemperatur für Kalium im Chlorstrom liegt bei 195°C . Kaliumgraphit hingegen reagiert mit Chlor, selbst wenn dieses durch ein inertes Gas stark verdünnt ist, bereits bei Zimmertemperatur.

Ganz analog sind die Verhältnisse bei der Umsetzung mit Brom, wobei sich quantitativ Kaliumbromid bildet.

Ebenfalls bei Zimmertemperatur reagiert selbst Wasserstoff, wobei die kupferrote Farbe des unumgesetzten Kaliumgraphits erster Stufe verschwindet und ein stahlblaues Pulver resultiert, welches nach A. HEROLD und D. SAEHR ein Gemisch von Kaliumhydrid und Kaligraphit einer höheren Stufe zu sein scheint.

Nachdem der erste Teil der vorliegenden Arbeit gezeigt hat, dass die Graphitverbindung in vielen Fällen schneller als Kaliummetall reagiert, wurde im zweiten Teil der Arbeit versucht, diese Reaktionsfreudigkeit präparativ zu nutzen. In vielen Fällen gelang es bisher nicht, anorganische Halogenverbindungen mit Alkalimetallen umzusetzen, ohne dabei Temperaturen anzuwenden, bei denen die Produkte der ersten Reaktion durch Folgereaktionen wieder umgewandelt wurden. Hier war vom Kaliumgraphit eine Änderung zu erwarten. Dischwefeldichlorid reagiert mit Kalium selbst in der Siedehitze nicht, während dies bei der Graphitverbindung, wenn auch nur langsam, der Fall ist. Selbst bei feiner Verteilung des Metalls und in ätherischer Lösung

der Schwefelverbindung trat keine Umsetzung ein. Bei der analogen Umsetzung mit der Kalium-Graphit-Verbindung zeigte sich sofort eine lebhaftere Reaktion, die zur Bildung von Schwefel und geringen Mengen Polythionat einerseits und zur Bildung von Kaliumchlorid und Graphit andererseits führte. Es gelang also, eine Wurtz'sche Synthese durchzuführen. Es gelang daraufhin, auch diese Synthese mit dem Metall selbst in Tetrahydrofuran durchzuführen. Der gebildete Schwefel war in organischen Lösungsmitteln löslicher S_8 -Schwefel.

Die Umsetzung von Thionylchlorid mit Natrium und Kalium gelang in früheren Untersuchungen nicht. Als Reaktionsprodukt wäre nach einer Wurtz'schen Synthese Schwefelmonoxid zu erwarten gewesen. Die Wurtz'sche Synthese mit Hilfe von Kaliumgraphit erfolgte sofort; dabei bildete sich als nicht fassbare Verbindung ein kettenförmiges Schwefelmonoxid, welches aber in Schwefel und Schwefeltrioxid disproportioniert. Die genauen Analysen gelangen ebenfalls, nachdem das Kalimetall in Tetrahydrofuran mit der Schwefelverbindung zur Umsetzung gebracht werden konnte.

Als letzte Schwefelverbindung wurde Chlorsulfonsäuremethylester mit Kaliumgraphit umgesetzt. Die Umsetzung führte aber nicht zum erwarteten Ester der Dithionsäure, sondern zu den Zerfallsprodukten Dimethylsulfat und Schwefeldioxid.

Es kann gesagt werden, dass bei der Verwendung von Kaliumgraphit zur Wurtz'schen Synthese diese schon unter milden Bedingungen lösungsmittelunabhängig erfolgt, während beim Metall selbst eine feine Verteilung, erhöhte Temperatur und ein polares Lösungsmittel erforderlich sind.

Der letzte Teil der Arbeit befasst sich mit der Umsetzung der Eisen(III)-chlorid-Graphitverbindung mit Natrium in flüssigem Ammoniak. Diese von THIELE zum erstenmal beschriebene und von W. RÜDORFF und H. SCHULZ genau untersuchte Verbindung quillt in Ammoniak stark auf, wobei sich ein Eisen(III)chlorid-Ammoniak-Komplex zwischen den Schichten des Graphits bildet. Das in Form einer blauen Lösung hinzugegebene Natrium reduziert das Eisen so weit, dass auf zwei Atome Eisen drei Atome Chlor kommen. Die Bruttozusammensetzung dieses Stoffes hinsichtlich des Kohlenstoffgehalts hängt naturgemäss von der Zusammensetzung der Eisen(III)chlorid-Graphitverbindung ab, die, wie auch die Kaligraphitverbindungen, unstöchiometrisch ist. In vorliegenden Versuchen war die Zusammensetzung abgerundet $Fe_2(NH_3)Cl_3C_{34}$. Die interessante Substanz zeichnet sich durch starken Ferromagnetismus aus.

Literaturverzeichnis

- 1) R. ARNOLD Z. angew. Phys. 7 (1958) 453
- 2) P. BAUDRIMONT Compt. rend. 64 (1867) 370
- 3) P. BEHREND J. pr. 15 (1877) 32
- 4) B. C. BRODIE Ann. 114 (1860) 6
- 5) A. CLAUS, R. PLASS, Z. anorg. Chem. 291 (1957) 205
H. P. BOEHM, U. HOFMANN
- 6) R. C. CROFT Australian J. Chem. 9 (1956) 184
ibid. 9 (1956) 196
- 7) L. M. CURRIE, V. C. HAMISTER, Proceedings of the International
H. G. MACPHERSON Conference of the Peaceful Uses of
the Atomic Energy vol. 8 United Nations
N. Y. (1955) S. 451
- 8) H. DENK Dissertation Uni. München (1960) 90
- 9) N. DOMANICKI J. russ. Ges. 48 (1916) 1724
J. chem. Soc. 112 (1917) 369
- 10) K. FREDENHAGEN, Z. anorg. Chem. 158 (1926) 249
G. CADENBACH
- 11) K. FREDENHAGEN, M. SUCK Z. anorg. Chem. 178 (1929) 353
- 12) A. FRENZEL Dissertation Uni. Tübingen 1933
- 13) A. FRENZEL, U. HOFMANN Z. Elektrochemie 40 (1934) 511
- 14) F. FROMM, J. de SEIXAS B. 39 (1906) 3317
- 15) M. GOMBERG B. 32 (1900) 3160
- 16) E. GRUNER Z. anorg. Chem. 212 (1933) 393
- 17) D. HADZI, A. NOVAK Trans. Faraday Soc. 51 (1955) 1614
- 18) D. HADZI, A. NOVAK Bull. sci. Conseil. acad. RPT Yougosl.
2 (1955) 48
- 19) G. R. HENNIG Progress in Inorg. Chem. vol. 1
N. Y. (1959)
- 20) G. R. HENNIG J. Chem. Phys. 20 (1952) 1443
- 21) A. HEROLD Compt. rend. 232 (1951) 834 u. 1484
- 22) A. HEROLD Compt. rend. 239 (1954) 591
- 23) A. HEROLD Bull. soc. chim. France (1955) 999
- 24) A. HEROLD, D. SAEHR Compt. rend. 250 (1960) 545
- 25) U. HOFMANN, E. KÖNIG z. anorg. Chem. 234 (1937) 311
- 26) J. H. HOVE Trans. Met. Soc. AIME 212 No. 1,
7 (1958)
- 27) E. HÜCKEL Z. phys. Chem. 83 (1933) 632

- 28) M. LEMARCHANT, M. JAKOB Bull. Soc. Chim. 53 (1933) 114
- 29) P. NICOLARDET Compt. rend. 147 (1908) 1304
- 30) H. B. NORTH, A. M. HAGEMANN J. Am. chem. Soc. 34 (1922) 890
- 31) G. PARKS, C. T. ANDERSON J. Am. chem. Soc. 48 (1926) 1506
- 32) D. Patent 148 125 (1902)
- 33) H. PODALL, W. E. FORSTER J. Org. Chem. 23 (1958) 82, 401
- 34) L. QUARTERMAN, J. Am. Chem. Soc. 74 (1952) 806
W. PRIMAK
- 35) O. RUBISCH Dissertation Uni. Tübingen 1956
- 36) W. RÜDORFF Z. angew. Chem. 60 (1948) 74
- 37) W. RÜDORFF Z. anorg. Chem. 71 (1959) 407
- 38) W. RÜDORFF, G. RÜDORFF Z. anorg. Chem. 253 (1947) 281
- 39) W. RÜDORFF, H. SCHULZ Z. anorg. Chem. 245 (1940) 121
- 40) W. RÜDORFF, E. SCHULZE Z. anorg. Chem. 277 (1954) 156
- 41) W. RÜDORFF, E. SCHULZE, Z. anorg. Chem. 282 (1955) 237
O. RUBISCH
- 42) W. RÜDORFF Advances in Inorg. Chem. (London) vol. 1
- 43) G. RUESS Monatshefte Chem. 76 (1947) 381
- 44) O. RUFF, O. BRETSCHNEIDER Z. anorg. Chem. 217 (1934) 1
- 45) P. W. SCHENK, H. PLATZ Z. anorg. Chem. 215 (1933) 144
- 46) A. SCHLEEDE, M. WELLMANN Z. phys. Chem. Abt. B 18 (1932) 1
- 47) W. SCHLENK, E. BERGMANN A. 463 (1928) 12
- 48) W. SCHLENK u. Mitarbeiter B 44 (1911) 1182
 B 46 (1913) 2840
 B 47 (1914) 473
- 49) M. SCHMIDT, G. TALSKY Z. anal. Chem. 166 (1959) 274
- 50) H. THIELE Z. anorg. Chem. 207 (1932) 340
- 51) J. TIMMERMANNS, C. A. 33 (1939) 4582
L. GILLO ROCZNIKI
- 52) L. TROOST, P. HAUTEFEUILLE Compt. rend. 78 (1874) 807
- 53) A. R. UBBELOHDE, Nature (London) 183 (1959) 454
L. C. BLACKMANN
J. F. MATHEWS
- 54) E. ZINTL Z. angew. Chem. 52 (1939) 1

Lebenslauf

Am 12. Mai 1931 wurde ich als Sohn des Professors Dr. Richard Suchenwirth und seiner Ehefrau Elisabeth, geb. Kutsch, in Wien geboren. Von 1936-1940 besuchte ich die Übungsschule der Hochschule für Lehrerbildung in Pasing. Anschliessend besuchte ich das Theresiengymnasium in München, die Oberschule Attendorn und machte im Frühjahr 1953 das Abitur im neusprachlichen Gymnasium in Plettenberg. Nach einem Semester Chemiestudium an der Universität Innsbruck besuchte ich die Universität München seit dem Wintersemester 1953/54. Im April 1956 legte ich das Diplomchemiker-Vorexamen, und September 1958 den mündlichen Teil der Diplomchemiker-Hauptprüfung ab. Seit dieser Zeit beschäftigte ich mich unter Anleitung von Priv. Doz. Dr. Max Schmidt mit der Anfertigung der Diplom- und Doktorarbeit.

